

**Elektronendichtebestimmung
an Halbleiterverbindungen
vom III-V-Typ**

von
Martin Gomm
aus
Oberstaufen

1977 # 377



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548225_0072

Elektronendichtebestimmung an Halbleiterverbindungen vom III-V-Typ

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Martin Gomm
aus
Oberstaufen

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung

24. Oktober 1977

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatter:

Prof. Dr. H. Burzlaff

Zweitberichterstatter:

Prof. Dr. G. Thiele

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom November 1974 bis September 1977 am Lehrstuhl für Kristallographie der Universität Erlangen-Nürnberg

Herrn Prof. Dr. H. Burzlaff danke ich vielfmals für die Überlassung des Themas und besonders für die vielfachen Anregungen und die ständige Förderung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Welker von der Firma Siemens danke ich sehr herzlich für die Beschaffung der Kristallproben.

Weiterhin bedanke ich mich bei allen meinen Kollegen für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

I	Problemstellung	1
II	Die experimentelle Bestimmung der Strukturfaktoren	4
	1. Die Bedeutung der Tieftemperaturmessung	4
	2. Die Lehmann-Larsen-Methode	8
	3. Die Korrektur von Stabilitätsschwankungen	12
	4. Die Totzeitkorrektur	14
	5. Der Renningereffekt	17
	6. Der Aufbau des Experiments	26
	7. Die Durchführung des Experiments und der Korrekturrechnung	32
III	Die Verfeinerung der Strukturparameter	36
	1. Die Extinktionskorrektur	36
	2. Diskussion der Verfeinerungsergebnisse	43
IV	Die Berechnung der Elektronendichteverteilung	49
	1. Die Korrektur der anomalen Dispersion	49
	2. Die experimentelle Elektronendichtebestimmung	50
V	Diskussion der Ergebnisse	55
VI	Zusammenfassung	65
	Anhang	66

I Problemstellung

Röntgenstrahlen, die auf einen Kristall treffen, werden entsprechend seiner Elektronenverteilung gebeugt. Kennt man dieses Beugungsbild, so läßt sich umgekehrt die Elektronendichteverteilung im Kristall als Fouriertransformation der gestreuten Amplituden berechnen. Diese Eigenschaft der Röntgenbeugung wurde seit ihrer Entdeckung im Jahre 1912 dazu ausgenützt, Kristall- und Molekülstrukturen zu ermitteln. Es ist jedoch noch keine zehn Jahre her, seit erstmals versucht wurde, feinere Details wie Bindungselektronen und freie Elektronenpaare zu lokalisieren. Möglich wurden solche Untersuchungen erst, als durch die Einführung des automatischen Vierkreisdiffraktometers bessere Meßdaten erreichbar wurden und durch hinreichend schnelle Computer die wesentlich umfangreicheren Rechnungen durchgeführt werden konnten. Es war besonders COPPENS, der systematisch die Voraussetzungen für eine Feinstrukturanalyse untersuchte (siehe z.B. die Übersichtsarbeiten [5] und [6]). Allerdings beschränkte man sich bis jetzt nur auf zentrosymmetrische Strukturen meist mit Atomen aus der ersten Reihe des periodischen Systems.

Da die Technik der Feinstrukturanalyse bislang nur von wenigen Arbeitsgruppen beherrscht wird, sollte in dieser Arbeit versucht werden, selbständig Erfahrungen auf diesem Gebiet zu sammeln. Weiter sollte experimentell geklärt werden, ob diese Methode auch bei Schweratomen zu brauchbaren Ergebnissen führt. Da beim Röntgenbeugungsexperiment alle Elektronen beteiligt sind, ist im Falle von Schweratomen das Verhältnis der Bindungselektronen zu den Rumpfelektronen sehr viel kleiner als bei den leichten Atomen, und die Anforderungen an die Meßgenauigkeit sind erheblich höher. Schließlich stand zur Diskussion, ob Präzisionsuntersuchungen dieser Art auch in nichtzentrosymmetrischen Strukturen durchführbar sind und bei denen der

Effekt der anomalen Dispersion eine zusätzliche Fehlerquelle in der Messung liefert.

So wurde angestrebt, die Bindungselektronendichte der III-V-Verbindungen GaP, GaAs, InAs und InSb mit kristallographischen Methoden aufzuklären. Die Elektronendichten dieser Verbindungen sind wegen ihrer besonderen Bedeutung schon mehrfach auf theoretischem Wege ermittelt worden (s. z.B. [1]). Als hinreichend zuverlässig kann jedoch nur die jüngste Berechnung der InSb-Struktur von J.R.CHELIKOWSKI und M.L.COHEN angesehen werden [2]. In dieser Arbeit werden weiter die Ergebnisse der Pseudopotentialtheorie mit den bisher einzigen experimentellen Ergebnissen von BILDERBACK und COLELLA verglichen. BILDERBACK und COLELLA [3], [4] maßen die Röntgenreflexe einiger weniger Netzebenen einer idealen Einkristallplatte von InSb. Mit diesen Daten wurden die Parameter für verschiedene Elektronenmodelle gefittet und damit die Ladungsdichte der Struktur errechnet. Der Nachteil dieser an sich sehr eleganten Methode besteht darin, daß die so gewonnene Ladungsdichte zwangsläufig die Struktur des Modells aufweist. Die Güte des Modells wird durch die Übereinstimmung zwischen den errechneten und den gemessenen Werten geprüft. Eine Differenzensynthese, die Unstimmigkeiten des Modells aufzeigen würde, ist mit so wenigen Daten nicht möglich (starke Abbruchwellen). Ideale Einkristallplatten haben zwar den Vorzug, daß man mit der präziseren dynamischen Theorie der Beugung am idealen Einkristall arbeiten kann, mit den Meßmöglichkeiten ist man aber dafür stark eingeschränkt. Bemerkenswert ist, daß eine Untersuchung von GaAs mit dieser Methode noch keine brauchbaren Resultate lieferte.

Auf dem von COLELLA eingeschlagenen Wege über den idealen Einkristall kommt man nur mit Hilfe von noch ausgeklügelteren

Modellen weiter, die noch dazu für jeden Strukturtyp neu entwickelt werden müssen. Aber auch das hat nur Sinn, wenn für eine steigende Zahl von Parametern auch mehr Reflexe gemessen werden können. Es liegt deshalb nahe, auch für diesen Strukturtyp die Methode der Röntgenfeinststrukturanalyse auszuprobieren.

Für die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ gilt die Fourierreihe

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \cdot \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.1)$$

Den Fourierkoeffizienten $F(\mathbf{h})$ bezeichnet man als Strukturfaktor. Der Betrag des Strukturfaktors ist der Messung zugänglich. Es gilt

$$|F(\mathbf{h})|^2 \sim I(\mathbf{h}) \quad (1.2)$$

wobei $I(\mathbf{h})$ die Integralintensität des Braggreflexes ist, der dem reziproken Gittervektor $\mathbf{h} = (hkl)$ zugeordnet ist. Andererseits läßt sich $F(\mathbf{h})$ nach der kinematischen Theorie errechnen zu

$$F(\mathbf{h}) = \sum_j f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.3)$$

Summiert wird über alle Atome der Elementarzelle. Der sog. Atomformfaktor f_j ist das Maß für das Streuvermögen des j-ten Atoms, das für $\mathbf{r}_j = 0$ der Anzahl der Elektronen dieses Elements gleich ist. Setzt man hierfür die Werte des freien Atoms ein, so kann man aus dem Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Elektronendichten die Bindungselektronen analysieren.

II Die experimentelle Bestimmung der Strukturfaktoren

Voraussetzung für eine erfolgreiche Bestimmung der Elektronendichte ist die Korrektur der Meßdaten auf systematische Meßfehler. Einige dieser Korrekturen sind unerlässlich und sehr einfach, so der Polarisations- und Lorentzfaktor. Dabei berücksichtigt der Lorentzfaktor, daß die Verweildauer auf der Ewaldkugel für verschiedene Punkte des reziproken Gitters verschieden ist. Nicht mehr ganz so trivial ist i.a. die Korrektur der Absorptionsfehler, es sei denn, man wählt kugelförmige Kristalle. In diesem Falle kann man den Absorptionsfaktor näherungsweise berechnen.

Beim normalen Gang einer Röntgenstrukturanalyse läßt man es gewöhnlich bei diesen Korrekturen bewenden, ja es wird sogar öfters auf die Absorptionsrechnung verzichtet. Für eine Feinstrukturanalyse sind diese Korrekturen noch nicht ausreichend. Es sollen daher im folgenden die Probleme behandelt werden, die hierfür von besonderer Bedeutung sind:

1. die Messung bei tiefer Temperatur
2. die Untergrundkorrektur
3. die Korrektur der instrumentellen Fehler
4. die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung

Die Korrektur der Extinktion soll beim Verfeinerungsverfahren, die Korrektur der anomalen Dispersion bei der Beschreibung der Fouriersynthese behandelt werden.

II 1 Die Bedeutung der Tieftemperaturmessung

Eine experimentelle Präzisionsbestimmung von Strukturfaktoren wird bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt. Die tiefe

Temperatur bringt dabei mehrere Vorteile.

1. Die Bindungselektronen sind schärfer lokalisiert und damit besser deutbar, weil wegen der kleineren Schwingungsamplituden der Atome die Ladungsdichten weniger verschmiert erscheinen.
2. Dies hat weiter zur Folge, daß die Atomformfaktorkurven weniger schnell mit $\sin \vartheta / \lambda$ abfallen. Damit erhält man höhere Intensitäten bei großen Beugungswinkeln. Höhere Intensitäten bedeuten ein besseres Signal-Rauschverhältnis. In den meisten Fällen (besonders bei organischen Strukturen) bildet ein schlechtes Signal-Rauschverhältnis die eigentliche Grenze in der Meßdatenerfassung nach $\sin \vartheta / \lambda$ und damit die Grenze der Auflösung.

Ein sehr kleines Zellvolumen, hohe Ordnungszahlen und hohe Debyetemperaturen (diamantähnliche Strukturen) schieben in unserem Falle diese Grenze so weit nach oben, daß selbst bei Raumtemperatur eine sinnvolle Messung über die gesamte Ewald-kugel der Mo-K α -Strahlung möglich wäre.

3. Das Signal-Rauschverhältnis wird bei tiefen Temperaturen nicht nur dadurch besser, daß die Intensität des Bragg-Peaks höher wird, es wird auch der Untergrund kleiner. Der Untergrund besteht zu einem guten Teil aus dem Sockel der thermisch diffusen Streuung (TDS), (vgl. Abb. 1). Diese TDS, obwohl wegen der hohen Debyetemperaturen nicht sehr stark, war der Hauptgrund, weshalb auch in unserem Spezialfall nicht auf eine Tieftemperaturmessung verzichtet wurde.

Die TDS ist eine inelastische Streuung an Phononen, im Gegensatz zur elastischen Bragg-Streuung. Die Bragg-Streuung hat scharfe Peaks beim Glanzwinkel, während die inelastische Streuung über den ganzen Winkelbereich verteilt ist. Da sie aber gerade unter den Bragg-Peaks ihre Maxima hat (vgl. Abb. 1) verursacht sie systematische Fehler bei der Bestimmung der Bragg-Reflexe, da ein Teil der TDS nicht von der Untergrundkorrektur erfaßt wird.

Betrachtet man die Dispersionskurve der Energie in Abhängigkeit vom Wellenvektor $\underline{k}$ in einem Kristall mit n Atomen in der Elementarzelle, so gibt es $3n-3$ optische und 3 akustische Zweige. Die 3 akustischen Zweige bestehen aus einem longitudinalen und zwei transversalen Zweigen, die in bestimmten Richtungen des reziproken Raumes auch entartet sein können (vgl. Abb. 2). Für akustische Wellen mit dem Wellenvektor $\underline{k}$ ist die Streuung 1. Ordnung (Ein-Phonon-Streuung) proportional zu $1/k^2$, die Streuung 2. Ordnung proportional zu $1/k$. Optische Streuungen und akustische Streuungen höherer Ordnung hängen nur sehr schwach von k ab und werden deshalb von der Untergrundkorrektur voll erfaßt.

Die Ein-Phonon-Streuung, die den Hauptanteil der TDS liefert, kann näherungsweise als lineare Funktion von $\sin^2 \vartheta / \lambda^2$ angesehen werden. Wenn man den Debye-Waller-Faktor $\exp(-B \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$ ebenfalls in 1. Näherung als eine lineare Funktion von $\sin^2 \vartheta / \lambda^2$ betrachtet, führt ein Vernachlässigen der TDS in erster Linie zu einer Verfälschung der thermischen Parameter.

Die bis heute bekannt gewordenen Korrekturformeln für die Ein- und Zwei-Phonon-Streuung sind von ganz wenigen Spezialfällen abgesehen auch nur mit linearisierten Näherungen möglich. Im linearen Bereich der akustischen Zweige können nämlich die Eigenschaften der Phononen aus den elastischen Konstanten bestimmt werden - so sie bekannt sind. Gegen die nicht-linearen Anteile der Dispersion hilft grundsätzlich nur eine Temperaturerniedrigung, daher versucht man, bei möglichst tiefen Temperaturen zu messen.

Da die absolute Größe der Temperaturfaktoren i.a. nicht interessiert, wird auch allgemein auf theoretische Korrekturen verzichtet, zumal sie noch andere Probleme mit sich bringen.

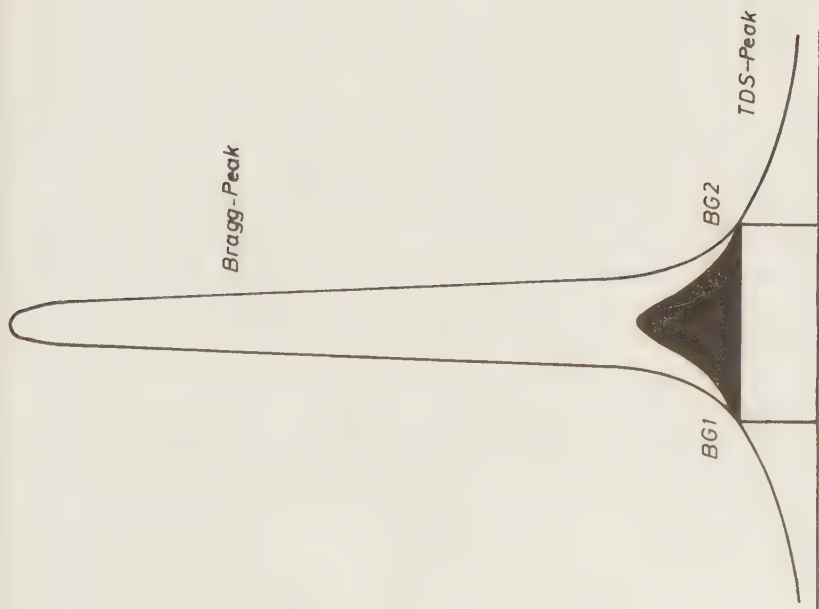


Abb. 1: Fehlerhafte Intensitätsbestimmung infolge thermisch diffuser Streuung (vereinfacht). Die Intensität wird um den dunklen Bereich zu hoch errechnet.

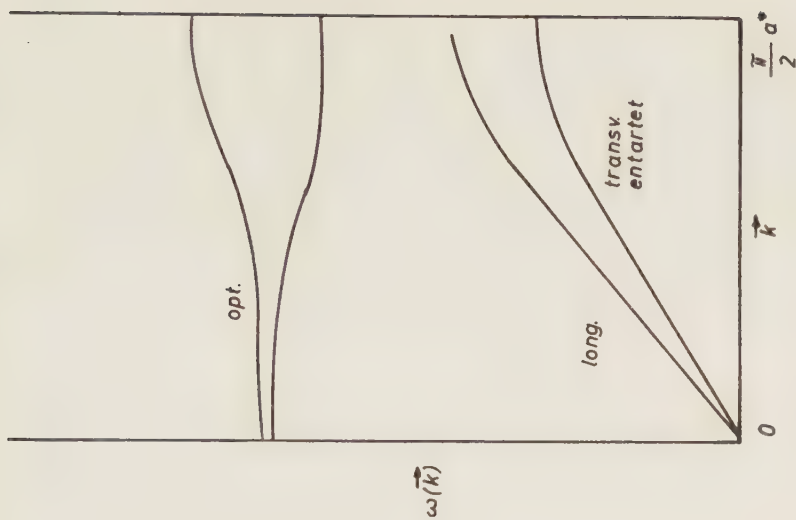


Abb. 2: Typische Dispersionskurven

Man tut nämlich leicht des Guten zu viel, weil der TDS-Peak sehr breit ist und deshalb ein guter Teil der TDS bereits in der Untergrundkorrektur erscheint. Die einzig möglichen Gegenmaßnahmen - sehr großer Sekundärstrahlkollimator und die Festlegung der Untergrundpunkte weit außen (wo?) - verschlechtern das Signal-Rauschverhältnis erheblich. Von einiger Bedeutung sind solche Korrekturformeln jedoch, wenn man Neutronen- mit Röntgendaten vergleicht, weil der Anteil der TDS für die beiden Strahlungsarten sehr verschieden ausfällt.

II 2 Die Lehmann-Larsen-Methode

Eine der wichtigsten Korrekturen ist die Berücksichtigung des Untergrundes. Die gewöhnliche Methode der Reflexerfassung besteht darin, daß das Gerät links und rechts des Peaks eine vorgegebene Zeit den Untergrund mißt und beim Durchfahren des Reflexes intern die Impulse aufaddiert. Ausgegeben werden vom Gerät lediglich die hkl-Werte, Untergrund links, Reflexintensität und Untergrund rechts. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß man bei bescheidenen 6 Informationen pro Reflex mit einfachen Datenträgern wie Lochstreifen auskommt. Da die Peaklage und die Peakbreite von Reflex zu Reflex gegenüber den berechneten Werten schwankt, muß man bei dieser Background-Peak-Background-Methode eine größere scan-Weite vorgeben als optimal wäre. Korrigiert man nicht bezüglich TDS, so muß man, um den Fehler klein zu halten, sowohl den Sekundärstrahlkollimator wie die scan-Breite möglichst klein halten, darf dabei aber keinesfalls den Bragg-Peak beschneiden.

Unabhängig von diesem Aspekt hat HAMILTON (1972) gezeigt, daß das Signal-Rausch-Verhältnis $I/\Delta I$ abnimmt, wenn entweder ein Teil des Bragg-Peaks in den Untergrund gezogen wird oder

wenn der scan-Bereich zu groß gewählt wird. Auf Grund dieser Tatsache, daß die Grenze Peak-Untergrund durch das Minimum vom $\Delta I/I$ festgelegt ist, entwickelten LEHMANN und LARSEN [8] ein Verfahren zur Untergrundsbestimmung. Gegeben seien n Werte eines äquidistanten $2\theta - \omega$ -scans. Auf eine separate Untergrundmessung wird verzichtet. Die Zählrate N_i an einer beliebigen Stelle setzt sich dann zusammen aus Anteilen, die vom Background und solchen, die vom Peak herrühren (vgl. Abb.3).

$$N_i = P_i + B_i, \quad i = 1, \dots, m_1, \dots, m_2, \dots, n \quad (2.1.1)$$

Nimmt man an, daß $P_i \neq 0$ nur, wenn gilt $m_1 < i < m_2$ dann gilt für die Integralintensität I:

$$I = \sum_{i=m_1+1}^{i=m_2-1} N_i - \frac{m_P}{m_B} \left(\sum_{i=1}^{m_1} B_i + \sum_{i=m_2}^n B_i \right) = N - \frac{m_P}{m_B} B \quad (2.1.2)$$

mit
$$\frac{m_P}{m_B} = \frac{m_2 - m_1 - 1}{n - (m_2 - m_1 - 1)}$$

weiter gilt (Poisson-Zählstatistik):

$$(\Delta I)^2 = N + \left(\frac{m_P}{m_B} \right)^2 B \quad (2.1.3)$$

Das Problem ist, die optimalen Größen m_1 und m_2 zu finden. Um m_1 zu finden wird ein Fenster der Breite $(b+1)$ schrittweise vom untersten Ende des scans an durch das Profil geschoben, bis das rechte Ende des Fensters das Maximum M_1 erreicht. Bei jedem Schritt wird $\Delta I_1/I_1$ berechnet. I_1 errechnet sich aus den Zählraten zwischen dem aktuellen m_1 und M_1 abzüglich der Summe der Zählraten im Fenster als Background. Also:

$$I_1 = \sum_{i=m_1+1}^{M_1} N_i - \left(\frac{M_1 - m_1}{b+1} \right) \sum_{i=m_1-b}^{m_1} N_i \quad (2.1.4)$$

$$(\Delta I_1)^2 = \sum_{i=m_1+1}^{M_1} N_i + \left(\frac{M_1 - m_1}{b+1} \right)^2 \sum_{i=m_1-b}^{m_1} N_i \quad (2.1.5)$$

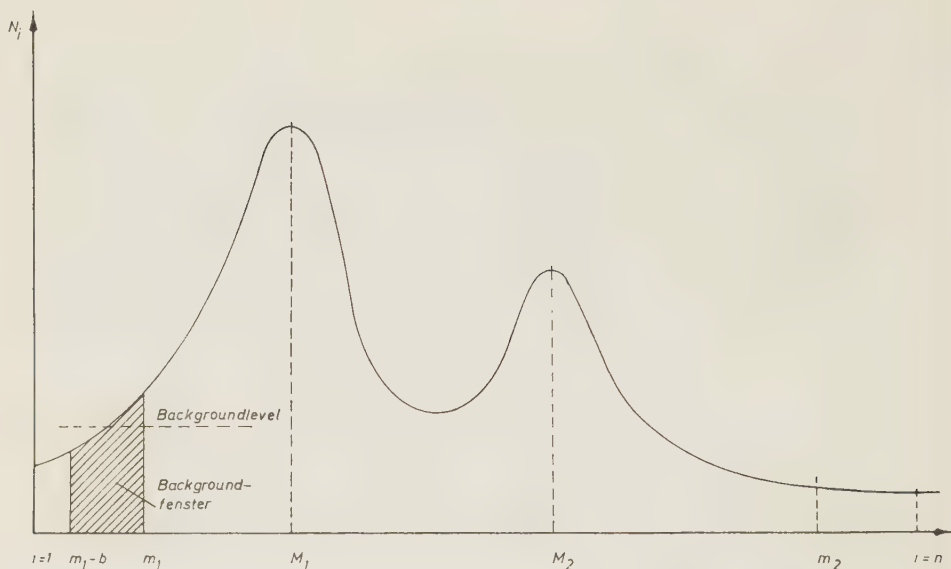


Abb. 3: Schematische Darstellung der Lehmann-Larsen-Methode bei $K\alpha_1 - \alpha_2$ -Aufspaltung

Die Lehmann-Larsen-Methode wurde für Neutronenbeugung entwickelt. Dort kennt man keine $K\alpha_1 - K\alpha_2$ -Aufspaltung. m_2 wird da analog zu m_1 ermittelt in dem man das Fenster vom $M_1 (=M_2)$ bis n durchschiebt.

Um die Lehmann-Larsen-Methode auch für unsere Röntgendaten auswerten zu können, wurde eine erweiterte Form dieses Prinzips programmiert. Die erste Aufgabe ist die Bestimmung von M_1 . Das Maximum M_1 liegt nicht notwendigerweise bei $n/2$. Schuld daran sind Ungenauigkeiten der Orientierungsmatrix, Spiel in den Diffraktometerachsen, Wandern der Goniometerkonstanten, aber auch Peakverzerrungen infolge von Absorption. M_1 wird zunächst

als Maximum innerhalb eines wählbaren Bereiches $n/2 \pm \epsilon$ bestimmt. Anschließend wird der gesamte scan-Bereich auf Maxima abgesucht, die eventuell größer sein könnten als das Maximum bei M_1 . Mögliche Ursachen dafür sind neben zu klein gewähltem ϵ normale Zählstatistikschwankungen bei sehr schwachen Reflexen oder gelegentlich vorkommende Störimpulse in der Elektronik. Solche Reflexe müssen gesondert behandelt werden, und werden deshalb zunächst auf einen scratch-file abgespeichert. Ist M_1 sauber definiert, so wird als nächstes M_2 bestimmt. Aus der Bragg'schen Gleichung

$$\lambda = 2d \sin \vartheta \quad \text{folgt durch Differentiation} \\ \Delta \lambda = 2d \cos \vartheta \Delta \vartheta$$

$$\Rightarrow \Delta \vartheta = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \tan \vartheta \quad (2.1.6)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich leicht M_2 errechnen. Nun werden die Werte m_1 zwischen $i=1$ und M_1 bzw. m_2 zwischen M_2 und n ermittelt. Das Background-Fenster wird im Programm jedoch nicht bis M_1 bzw. M_2 durchgeschoben. Es geht davon aus, daß der Peak auf jeder Seite mindestens so breit ist wie das Fenster. Dies verkürzt nicht nur die Rechenzeit, es ist von Vorteil bei (meist sehr schwachen) Reflexen mit unruhigem Kurvenverlauf, wo zufällige Störungen ein unsinniges Minimum für $\Delta I/I$ ergeben und damit größeren Schaden anrichten könnten. Ist das Minimum nicht sauber definiert, so treten oft sogar negative Werte $\Delta I/I$ auf. Auf diese wird abgefragt, tritt so ein Fall auf, wird der Reflex ebenfalls zur Sonderbehandlung abgelegt. Aus dem soeben Gesagten ergibt sich, daß es zweckmäßig ist, die Fenstergröße so zu wählen, wie man die kleinste halbe Peakbreite erwartet. Eine kleinere Breite gibt nur einen unruhigen Verlauf von $\Delta I/I$. Da aber das Minimum nicht not-

wendigerweise sehr scharf definiert ist - die Zählstatistik im Background-Bereich ist nicht sehr gut - ist es zweckmäßig den Peak sicherheitshalber etwas breiter zu machen als der Algorithmus angibt. Bei den hier untersuchten Strukturen hat sich ein Zuschlag von 3 Schritten = 0.03° auf jeder Seite bewährt. Jetzt sind die Werte m_1 und m_2 endgültig ermittelt und I und ΔI können nunmehr nach den oben angegebenen Formeln (2.1.2) und (2.1.5) errechnet werden.

Hat das Programm alle Daten einmal so abgearbeitet, so werden jetzt die Reflexe mit krankem Profil untersucht. Zu diesem Zweck wurde für jeden normal behandelten Reflex mit $I/\Delta I > 4$ die Konstante $\Delta\varphi_0$ errechnet aus

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan\varphi \quad (2.1.6)$$

Dabei ist $\Delta\varphi$ die ermittelte Reflexbreite, $\Delta\varphi_0$ die Reflexgrundbreite, die von der weißen Strahlung und dem Mosaikbau des Kristalls herrührt. Alle so erhaltenen Werte $\Delta\varphi_0$ werden nun gemittelt und bilden so eine vernünftige Basis um ebenfalls mit Hilfe von (2.1.6) die Breite $\Delta\varphi$ des kranken Profils zu ermitteln. m_1 wird in die Mitte des Profils gelegt und sicherheitshalber der Zuschlag auf beiden Seiten verdoppelt. Im übrigen werden diese Reflexe extra ausgedruckt.

II 3 Die Korrektur von Stabilitätsschwankungen

Messungen ein- und desselben Reflexes zu verschiedenen Zeiten zeigen in der Regel größere Abweichungen voneinander als es nach der Fehlerrechnung nach Formel (2.1.3) zulässig wäre. Die Ursachen dafür sind sehr verschiedenartig, es sind Langzeitänderungen und mehr oder weniger statistische Einstellfehler des Diffraktometers.

1. Ein systematischer Gang des Meßverlaufs kann verursacht werden durch Röntgenschäden, Kristallzerfall, aber auch durch Einflüsse von Klimaschwankungen. Bei Langzeitmessungen kann auch ein Wandern des Primärstrahls beobachtet werden.
2. Eine genaue Messung eines Bragg-Reflexes setzt eine exakte Einstellung des Kristalls auf dem Diffraktometer voraus. Die Ungenauigkeit der Einstellung liefert in der Praxis den größten Fehleranteil.

Eine Ursache ist das Spiel der Achsen, das einen Fehler von etwa 0.01° pro Achse liefert. Dieses Spiel verursacht statistische Schwankungen der Einstellung und damit der Intensität bei jedem einzelnen Meßpunkt. Der Fehler der Integralintensität, der dadurch entsteht, liegt in der Größenordnung von 1 %, wie LEHMANN [13] gezeigt hat. Ein weiterer wesentlicher Fehler ist eine fehlerhafte Berechnung der Einstellwinkel. Ein Grund dafür ist eine ungenaue Orientierungsmatrix, hier kann man durch sorgfältiges Justieren des Kristalls wie des Diffraktometers viel erreichen. Bei unserem Gerät konnten aber auch Fehler beobachtet werden, die eindeutig auf eine ungenügende Floating Point Package zurückzuführen waren. Bei den umfangreichen trigonometrischen Berechnungen, die zur Einstellung des Diffraktometers notwendig sind, zeigte es sich, daß bei bestimmten Winkelkombinationen unsere 24-Bit-Mantisse zu knapp ist. Dies ist plausibel, wenn man bedenkt, daß 24 Bit binär nur 7 Dezimalstellen liefern. Durch die zahlreichen arithmetischen Operationen bei der Entwicklung der trigonometrischen Funktionen summieren sich die Fehler leicht bis zur 5. Dezimalstelle, was Fehlern in der Größenordnung von hundertstel Grad entspricht.

Setzt man sauberes Justieren voraus, so treffen die Ungenauigkeiten in der Rechnung nur den χ - und φ -Kreis.

χ ist aber bei richtig gewähltem Sekundärstrahlkollimator sehr unempfindlich. Im Gegensatz hierzu ist die φ -Achse kritisch, da sie jedoch stark mit ω gekoppelt ist (außer bei hohen χ -Werten), wirkt sich ein Fehler in φ hauptsächlich als Reflexverschiebung in $\omega = \vartheta$ aus, ein Fehler, der von der Step-Scan-Analyse aufgefangen wird.

Um den Gang der Messung beurteilen zu können, wählt man eine bestimmte Anzahl geeigneter Reflexe sog. Standardreflexe, die man in regelmäßigen Abständen mißt. Diese Standardreflexe werden vom Step-Scan-Analysenprogramm zunächst wie normale Reflexe behandelt. Aus der Summe aller Intensitäten der Standardreflexe wird dann ein Faktor errechnet, mit dem die folgenden Reflexe auf Langzeitänderungen korrigiert werden. Das Programm merkt sich alle diese Standardintensitäten und errechnet daraus nach Behandlung aller Reflexe den Fehler, der von den Einstellungenauigkeiten des Diffraktometers herrührt. Dieser relative Fehler wird schließlich allen Zählstatistikfehlern zugeschlagen.

Für die Datenerfassung der hier behandelten Strukturen wurden 6 Standardreflexe mittelstarker Intensität verwendet. Sie wurden nach jeweils 50 Reflexen der normalen Meßreihe durchgemessen, dies entspricht einem Zeitabstand von etwa zwei Stunden.

II 4 Die Totzeitkorrektur

Da zur Messung ein Szintillationszähler verwendet wird, ergibt sich für starke Reflexe ein Zählratenverlust, der auf die sog. Totzeit zurückzuführen ist. Diese Totzeit, das ist die Zeitspanne, in der ein einfallendes Photon nicht registriert wird, wird bestimmt durch die Abklingzeit der Fluoreszenzstrahlung im Szintillationskristall oder durch die Laufzeiten der Zählerelektronik, je nachdem, welcher Effekt überwiegt.

Um Totzeitfehler zu vermeiden, werden üblicherweise starke Reflexe unter Zwischenschaltung von eventuell mehreren Absorberfolien nachgemessen. Abgesehen vom höheren Meßaufwand verschlechtert sich die Zählstatistik erheblich. Im übrigen gibt es keine Schwelle unterhalb derer keine Totzeit existiert.

Das Problem ist, daß eine Totzeitkorrektur bei jedem einzelnen Meßpunkt durchgeführt werden muß, nicht erst bei der Gesamtintensität. Bei der üblichen Datenausgabe müßte diese Berechnung in der Diffraktometer-Software enthalten sein, dies wird bis jetzt aber trotz eines Hinweises von CHIPMAN (1970) soweit uns bekannt ist, nirgendwo gemacht. Da wir aber für die Lehmann-Larsen-Methode die einzelnen Meßwerte ausgeben, konnte diese Korrektur in das "Lehmann-Larsen-Programm" eingebaut werden. Sei N_0 die mittlere Zahl der einfallenden Teilchen pro Zeiteinheit, dann ist die Wahrscheinlichkeit für ein einfallendes Teilchen, daß es während der Totzeit einfällt

$$N_{\tau} = 1 - e^{-N_0 \tau}$$

Für die Zahl N_c der in der Zeiteinheit gemessenen Teilchen gilt dann

$$N_0 - N_c = N_0 (1 - e^{-N_0 \tau})$$

$$\text{setzt man } e^{-N_0 \tau} \approx 1 - N_0 \tau \Rightarrow N_c = N_0 (1 - N_0 \tau)$$

In erster Näherung kann man weiter schreiben

$$1 - N_0 \tau \approx 1 - N_c \tau$$

$$N_0 = N_c / (1 - N_c \tau) \quad (2.4.1)$$

Um die Totzeit zu bestimmen, wurde eine sehr einfache und schnelle Methode entwickelt, die vor allen anderen den Vorteil hat, daß kein Absorber mehrfach bewegt werden muß. An die Qualität des Absorbermaterials brauchen dann keinerlei besonderen Anforderungen mehr gestellt zu werden. Bewährt haben sich handelsübliche Plexiglasabfälle von 1/2 - 3 cm Stärke.

Man mißt die folgenden vier Werte in der angegebenen Reihenfolge

$$\begin{array}{ll} N_{1c} = N_1 (1 - N_1 \tau) & \text{mit Absorber A1} \\ N_{3c} = N_3 (1 - N_3 \tau) & \text{mit Absorbern A1 und A2} \\ N_{2c} = N_2 (1 - N_2 \tau) & \text{mit Absorber A2} \\ N_{oc} = N_o (1 - N_o \tau) & \text{ohne Absorber} \end{array}$$

dann gilt

$$N_3 = N_1 \cdot N_2 / N_o$$

$$N_{3c} = \frac{N_1 N_2}{N_o} \left(1 - \frac{N_1 N_2}{N_o} \tau \right)$$

Setzt man (2.4.1) ein und vernachlässigt man alle nicht-linearen Glieder in τ , so erhält man

$$\tau = \frac{N_{oc}(N_{1c}N_{2c} - N_{oc}N_{3c})}{N_{1c}^2 N_{2c}^2 + N_{oc}N_{1c}N_{2c}(N_{oc} + N_{1c} + N_{2c}) - 2N_{3c}N_{oc}^2(N_{1c} + N_{2c})} \quad (2.4.2)$$

Die üblichen Methoden der Fehlerrechnung liefern:

$$\frac{\Delta \tau}{\tau} \leq 7 \frac{\Delta N}{N} \quad (2.4.3)$$

$$\text{mit } \frac{\Delta N}{N} = \max \left(\frac{\Delta N_{oc}}{N_{oc}}, \frac{\Delta N_{1c}}{N_{1c}}, \frac{\Delta N_{2c}}{N_{2c}}, \frac{\Delta N_{3c}}{N_{3c}} \right)$$

Die einzige Einschränkung kommt von den mathematischen Annahmen her. N_0 darf nicht wesentlich über 10 % von τ^{-1} liegen. Ein Überschreiten dieses Wertes ist auch deshalb nicht ratsam, weil sich gezeigt hat, daß es außer der Totzeit noch einen Relaxationseffekt in der Größenordnung von Sekunden bis Minuten gibt, der von einer Art Blendung des Photomultipliers herrührt. Bei der Messung der Bragg-Intensitäten spielt dieser Effekt i.a. nur eine untergeordnete Rolle, da das Intensitätsmaximum nur kurz angefahren wird.

II 5 Der Renningereffekt

Bei der Interpretation der Intensitäten wird normalerweise angenommen, daß während der Messung eines Reflexes hkl kein anderer $\vec{g}$ -Vektor auf der Ewald-Kugel liegt und damit eine weitere Beugung liefert. Bei gewissen Kristallorientierungen kann jedoch die Bragg-Bedingung für mehrere $\vec{g}$ -Vektoren zugleich erfüllt sein, wobei diese weiteren Reflexe die Intensität des eigentlich zu messenden Reflexes erheblich verändern können. Das gleichzeitige Auftreten der Bragg-Bedingung für mehrere Reflexe (sog. Renningereffekt) ist nun keineswegs eine Ausnahme, ja es ist sogar die Regel bei bestimmten Kristallorientierungen und Meßverfahren (z.B. übliche Weissenberg-Technik).

Eine geometrische Veranschaulichung des Problems für nur einen Renningerreflex zeigt die Abb. 4.

Der Primärstrahl $\vec{\phi}_0$ wird gestreut an den Ebenen $\vec{g}$ und $\vec{g}'$ und liefert damit die Sekundärstrahlen $\vec{\phi}$ und $\vec{\phi}'$ (Abb. 4a). Die Strahlen $\vec{\phi}$ und $\vec{\phi}'$ können wiederum jeweils zweimal gestreut werden, so daß insgesamt sechs Streuprozesse auftreten (Abb. 4b,c). Es soll nun gezeigt werden, wie die Existenz eines zweiten Sekundärstrahls die Intensität des gemessenen Strahls beeinflusst.

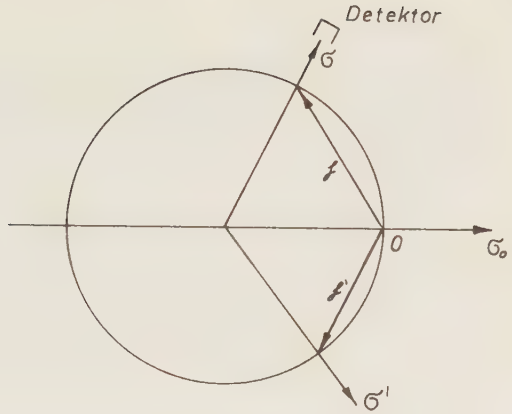
1. Die Streuung nach ϕ' entzieht dem Primärstrahl Energie, die damit nicht mehr für die Streuung nach ϕ zur Verfügung steht. Sie wirkt im Prinzip wie eine sekundäre Extinktion.
2. Interpretiert man ϕ als neuen Primärstrahl (vgl. Abb. 4b), so geht der alte Ursprung über in $(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) = \bar{f}$ und $f' \rightarrow f' - f = \bar{f}$. ϕ verliert einmal Energie durch Streuung an $\bar{f}$ (sog. partielle Rückstreuung) und Energie durch Streuung an $\bar{f}$. Dabei wird die Intensität von ϕ' erhöht.
3. Interpretiert man umgekehrt ϕ' als neuen Primärstrahl (vgl. Abb. 4c), so geht der Ursprung über in $\bar{f}'$ und $f \rightarrow f - f' = \bar{f}''$. Durch die Beugung an $\bar{f}''$ verliert ϕ' Energie in Richtung ϕ . Die Intensität des gemessenen Reflexes wird also durch diesen Prozeß der "Umweganregung" erhöht. Auf diese Weise können sogar durch Symmetriebedingungen ausgelöschte Reflexe deutlich Intensitäten aufweisen.

Für die Änderung der uns allein interessierenden Sekundärstrahlintensität durch die soeben beschriebenen Effekte kann man also schreiben: (es gelte das Friedelsche Gesetz d.h. $I(f) = I(\bar{f})$)

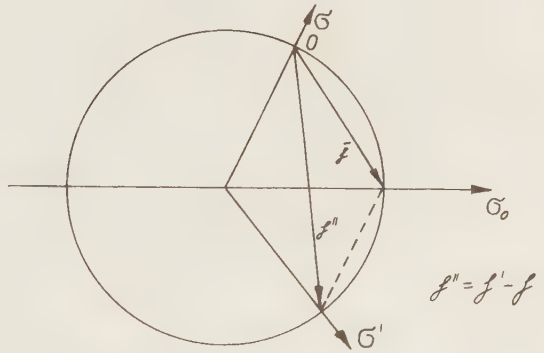
$$\begin{aligned} \Delta I(f) = & -\alpha_1 I(f) \cdot I(f') - \alpha_2 I(f) \cdot I(f'') + \\ & + \alpha_3 I(f') \cdot I(f'') \end{aligned} \quad (2.5.1)$$

An sich müßten zunächst auf der rechten Seite dieser Gleichung statt der Intensitäten die Reflexionsvermögen der betreffenden Ebenen stehen, denn die Intensitäten sind immer auf dem Primärstrahl ϕ_0 bezogen. Der Unterschied kann aber in die Proportionalitätskonstanten $\alpha_1 - \alpha_3$ einbezogen werden.

- a) Der Primärstrahl σ_0 wird in die Richtungen σ und σ' gestreut



- b) Der Sekundärstrahl σ verliert Energie in Richtung $\bar{\sigma}$ und $\bar{\sigma}''$ (Aufhellung)



- c) Der Sekundärstrahl σ gewinnt Energie durch Rückstreuung von σ' (Umweganregung)

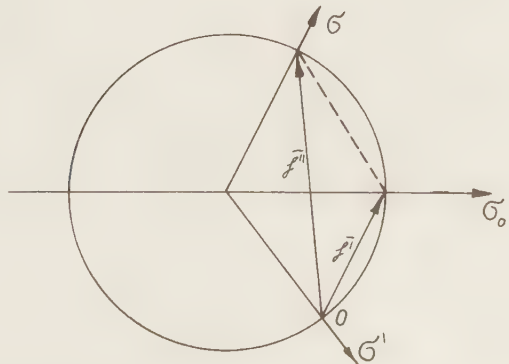


Abb. 4: Zur Interpretation des Renningereffekts

Da der Prozeß der Mehrfachstreuung die Meßwerte systematisch verfälscht, sollte man entweder versuchen diese Fehler zu vermeiden oder wenigstens zu korrigieren.

Korrekturrechnungen sind früher wiederholt versucht worden (z.B. [10]), haben aber keinerlei brauchbare Resultate ergeben. Es bleibt deshalb nur der experimentelle Ausweg übrig. Daß man sich darum bislang so wenig gekümmert hat, liegt daran, daß man die Konstitution einer Struktur auch mit recht schlechten Daten bestimmen kann. Gefährlicher werden Datenfehler erst bei der Interpretation von Elektronendichteverteilungen

Differenzensynthesen erfordern beste Meßwerte. Deswegen sind für solche Verfahren Filmaufnahmen wohl schlecht geeignet. Abgesehen von den anderen Fehlerquellen ist der Renningereffekt hier obligat. Vielleicht ist diese anscheinend recht unbekannte Tatsache sogar ein Hauptgrund für das prinzipiell schlechtere Abschneiden von Filmergebnissen gegenüber Diffraktometerdaten.

Als einfaches Beispiel sei ein monokliner Kristall gegeben, der um die b -Achse gedreht wird (vgl. Abb. 5)

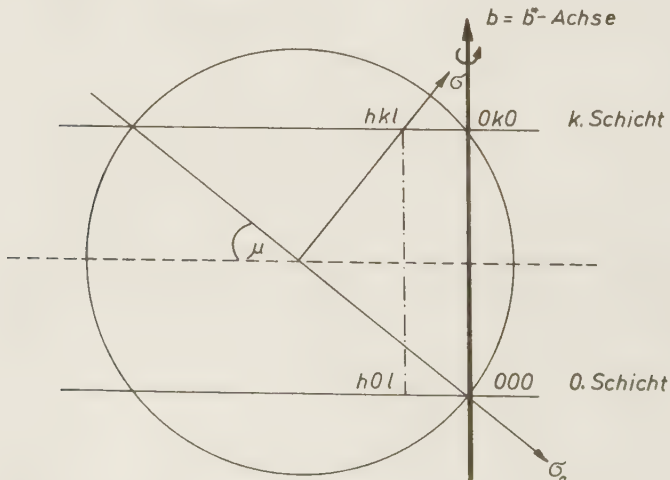


Abb. 5: Renningereffekt bei der Equinclinations-Weissenberg-Technik

Mißt man die Reflexe der k-ten Schicht, so liegt immer der $\emptyset k \emptyset$ -Reflex auf der Ewaldkugel. Ist die Ebene hkl in Reflexionsstellung, so ist es auch grundsätzlich die Ebene h $\emptyset$ l. Diese ungünstige Geometrie wird auch häufig in die Diffraktometermessung übertragen. In der üblichen Standardliteratur zur Röntgenstrukturanalyse wird empfohlen, eine symmetrisch oder geometrisch ausgezeichnete Richtung in die φ -Achse des Vierkreisdiffraktometers zu legen. Auf diese Weise wird nämlich das Auffinden der Orientierungsmatrix sehr erleichtert, aber auch das Auftreten von Mehrfachbeugung provoziert.

Die Gefahr, daß ein Rennigereffekt auftritt, ist trotz allgemeiner Aufstellung des Kristalls immer noch sehr groß und zwar umso größer, je kleiner die Wellenlänge und je größer das Zellvolumen wird. Wann so ein Fall eintritt, ist geometrisch ableitbar. Legt man ein Koordinatensystem nach Abb. 7 zugrunde (es entspricht der Geometrie unseres Diffraktometers), so lautet die Gleichung der Ewaldkugel:

$$x^2 + (y - 1/\lambda)^2 + z^2 = 1/\lambda^2$$

Da andererseits gilt: $|f|^2 = x^2 + y^2 + z^2$

kann man die Ewaldbedingung anschreiben zu

$$|f|^2 = \frac{2}{\lambda} \cdot y \quad (2.5.2)$$

Gegeben sei eine Ebene (hkl) in Reflexionsstellung mit den Winkeln $\vartheta, \omega, \chi, \varphi$. Setzt man diese Winkel in die Drehmatrix R ein, so erhält man nach Anwendung dieser Drehmatrix die Koordinaten jedes beliebigen Gitterpunktes im Laborsystem.

Erfüllen diese Koordinaten die obige Gleichung, so ist die Ewald- bzw. Renningerbedingung erfüllt. Die Drehmatrix R beschreibt den Zusammenhang zwischen dem Laborsystem B_L mit den Koordinaten x, y, z und einem cartesischen kristalleigenen Koordinatensystem B_K . Den Zusammenhang zwischen diesem cartesischen kristalleigenen System und dem reziproken Gitter B^* beschreibt die Orientierungsmatrix U .

$$\text{Es gilt:} \quad B_K = R \cdot B_L \quad (2.5.3)$$

$$\text{und} \quad B^* = U \cdot B_K \quad (2.5.4)$$

Da unser Diffraktometer keine Möglichkeit für einen Ψ -scan (s.u.) bietet, wurde ein Programm geschrieben, das alle Reflexe auf das gleichzeitige Vorkommen einer Mehrfachbeugung untersucht. Gleichung (2.5.1) zeigt, daß ein bedeutender Renningereffekt nur zu erwarten ist, wenn die zweite Beugungsebene ein starkes Reflexionsvermögen hat. Ein Maß dafür ist dessen auf normalem Wege ermittelte Intensität. Das Programm sucht aus allen Meßdaten eine Liste der stärksten Reflexe heraus (Anzahl frei wählbar). Dann wird für jeden Reflex die Drehmatrix R berechnet und auf jeden Reflex der Liste angewendet (aus hkl folgt mit (2.5.3) x_k, y_k, z_k , mit (2.5.4) $\Rightarrow x, y, z$) und in die Ewaldbedingungsgleichung (2.5.2) eingesetzt. Dabei muß allerdings noch der Einfluß der Mosaikverbreiterung und der Ewaldkugelverschmierung berücksichtigt werden. Dies geschieht, indem die Breite eines beliebigen Reflexes vorgegeben wird. Aus der vorgegebenen Reflexbreite wird nun mit Hilfe der schon früher erwähnten Gleichung

$$\Delta\vartheta = \Delta\vartheta_0 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan \vartheta$$

das für alle Reflexe gültige $\Delta \mathcal{J}_0$ bestimmt. Für jeden Reflex kann man nun $\Delta \mathcal{J}$ berechnen. $\Delta \lambda / \lambda$ ist die Dispersionskonstante. Umgekehrt kann man diese Gleichung jetzt dazu benutzen ein $\widetilde{\Delta \lambda}$ auszurechnen und damit die Renningerbedingung (2.5.2) modifizieren zu

$$\frac{2}{\lambda + \widetilde{\Delta \lambda}} y \leq |f|^2 \leq \frac{2}{\lambda - \widetilde{\Delta \lambda}} y \quad (2.5.5)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, so werden die Reflexe f, f' und, wenn er gefunden wird, auch f'' samt ihren Intensitäten ausgedruckt. Wenn das Programm einen Reflex ausgibt, so ist der zugehörige Renningereffekt nicht notwendig signifikant, denn die Proportionalitätskonstanten in Gleichung (2.5.1) können so beschaffen sein, daß sich die Terme entweder mehr oder weniger aufheben oder aber gegenüber der Reflexintensität unbedeutend werden. Dies trifft vor allem für mittelstarke Reflexe zu. Allgemein entnimmt man der Gleichung (2.5.1), daß für schwache Reflexe $F(f)$ gewöhnlich der 3. Term der Umweganregung überwiegt, während für starke Reflexe die ersten zwei Terme für eine Abschwächung sorgen. Ein schönes Beispiel dafür zeigt ein Ψ -scan an CaF_2 für den starken Reflex $\emptyset\emptyset 4$, bzw. den schwachen Reflex $\emptyset\emptyset 2$ [1] (Abb. 6).

Hat man mehrere Meßwerte für eine Reflexklasse, z.B. in Form symmetrisch äquivalenter Daten, so kann man mit Hilfe des Renningerprogramms eventuelle Unstimmigkeiten zu analysieren versuchen. Mehr als ein Hinweis darauf, daß die Abweichung eines Reflexes durch Mehrfachbeugung zustande gekommen sein könnte, ist allerdings nicht möglich und man muß vorsichtig sein, wenn man deswegen Reflexe aus dem Datendeck entfernen will. Stehen keine

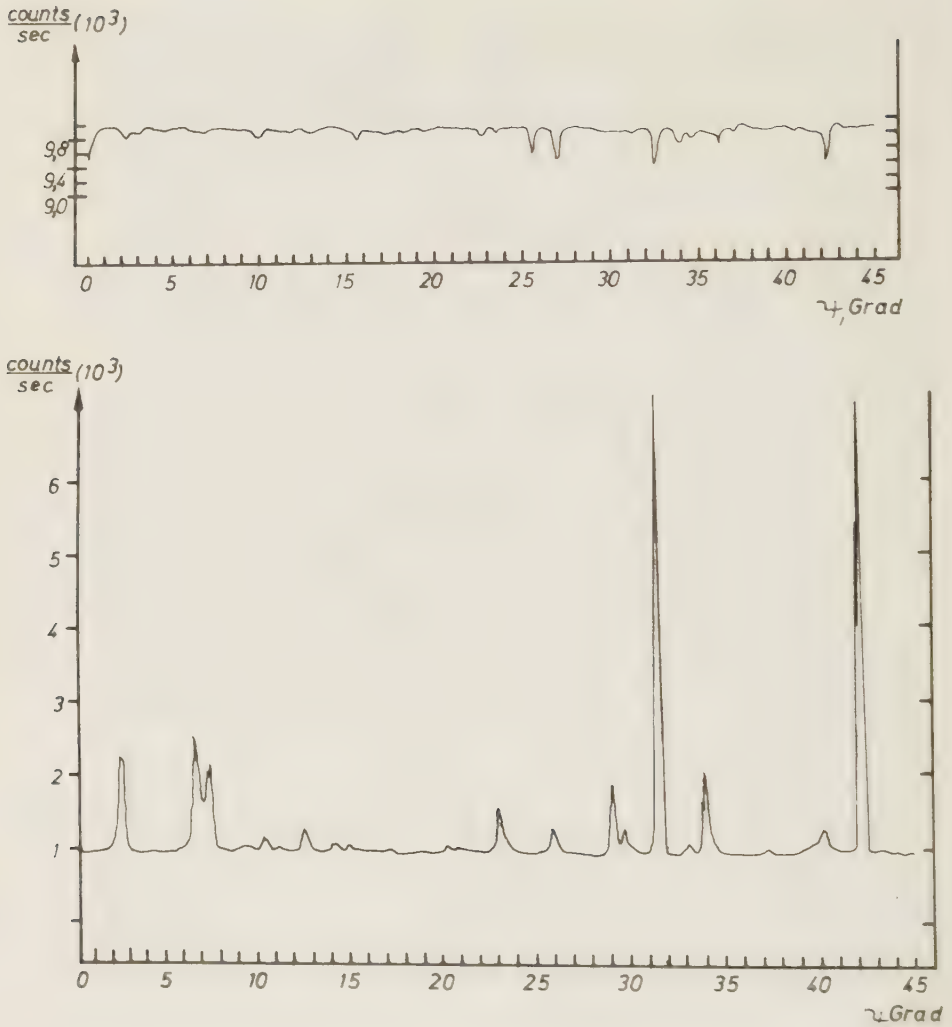


Abb. 6: Einfluß des Renningereffekts bei einem starken Reflex (oben) und einem schwachen Reflex (unten) bei verschiedenen ψ -Werten (frei nach COPPENS [11])

anderen Mittel zur Verfügung, so ist es das Beste, möglichst viele Daten zu sammeln und über eine Mittelwertbildung Fehler der Einzelmessungen (z.B. auch Absorptionskorrekturf Fehler durch un-
runde Kristallkugeln) klein zu halten.

Die beste Methode den Renningereffekt auszuschalten, ist ein sog. ψ -scan.

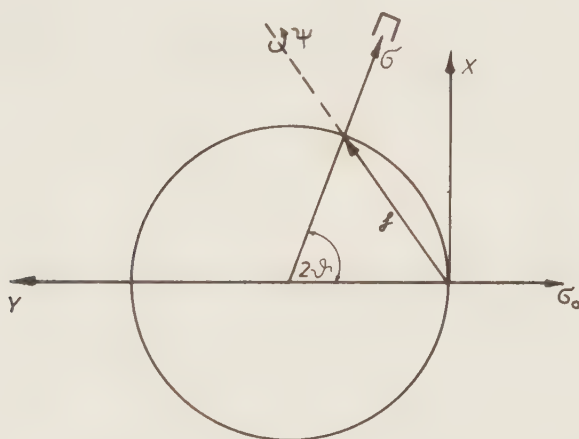


Abb. 7: Drehachse des ψ -scans in der Diffraktometergeometrie

Dreht man das reziproke Gitter in Abb. 7 um den f -Vektor, so bleibt für jedes ψ die Ewaldbedingung für den Reflex g erhalten, während die reziproken Gitterpunkte, die nicht auf dieser Achse liegen, verschoben werden. Macht man nun Messungen im ψ -scan, so lassen sich Plateaustellen finden (vgl. Abb. 6a,b), auf denen ein Renninger-freier 2θ - ω -scan möglich ist.

Da diese Prozedur aber sehr zeitaufwendig ist, wäre am besten ein Programm, das für jeden zu messenden Reflex verschiedene ψ -Werte in dem oben angegebenen Modus durchspielt und dann bei einer geeigneten Stellung mißt. Da man aber von vorneherein nicht weiß, welche Reflexe stark sein werden, wird man zunächst alle Reflexe bis zu einem bestimmten ψ -Wert als Zweitreflexe zulassen müssen. So ein Programm wäre an dem vorhandenen Diffraktometer nur mit sehr großem Aufwand zu erstellen. Man müßte die gesamte Software komplett neu schreiben, eine Arbeit, die sich für dieses Gerät nicht mehr lohnt.

Ähnliche Meßverfahren sind in [11] und [12] vorgeschlagen.

II 6. Aufbau des Experiments

Zur Durchführung der Messung konnte ein normales Vierkreis-Diffraktometer der Firma Hilger & Watts benutzt werden. Um es auch für unsere Zwecke brauchbar zu machen, mußte es modifiziert werden. Zweierlei sollte erreicht werden.

1. eine Messung bei tiefen Temperaturen
2. eine Step-Scan-Analyse der gemessenen Reflexe

1. Zur Erzeugung der tiefen Temperaturen stand ein Weißenberg-Tiefkühlzusatz der Firma Nonius zur Verfügung. Er wurde modifiziert.

Eine schematische Darstellung der Tiefkühlanlage zeigt die Abb. 8. Der Kristall wird von einem Kaltgasstrom umspült und damit abgekühlt. Das Gas wird in einem Evaporator durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff erzeugt. Es wird mit einem einzigen Glasrohr ohne Verbindungsstücke und Kniegelenke auf kürzestem Weg zum Kristall transportiert. Da bei unserem Diffraktometer der Kristall nicht in der mechanischen χ -Kreisebene liegt, war es möglich den χ - und φ -Kreis so zu modifizieren, daß die Kaltluft über ein längeres Rohrstück immer senkrecht von oben auf den Kristall geblasen werden kann, was sich sehr vorteilhaft auf die Laminarität der Strömung auswirkt.

TIEFTEMPERATURANLAGE

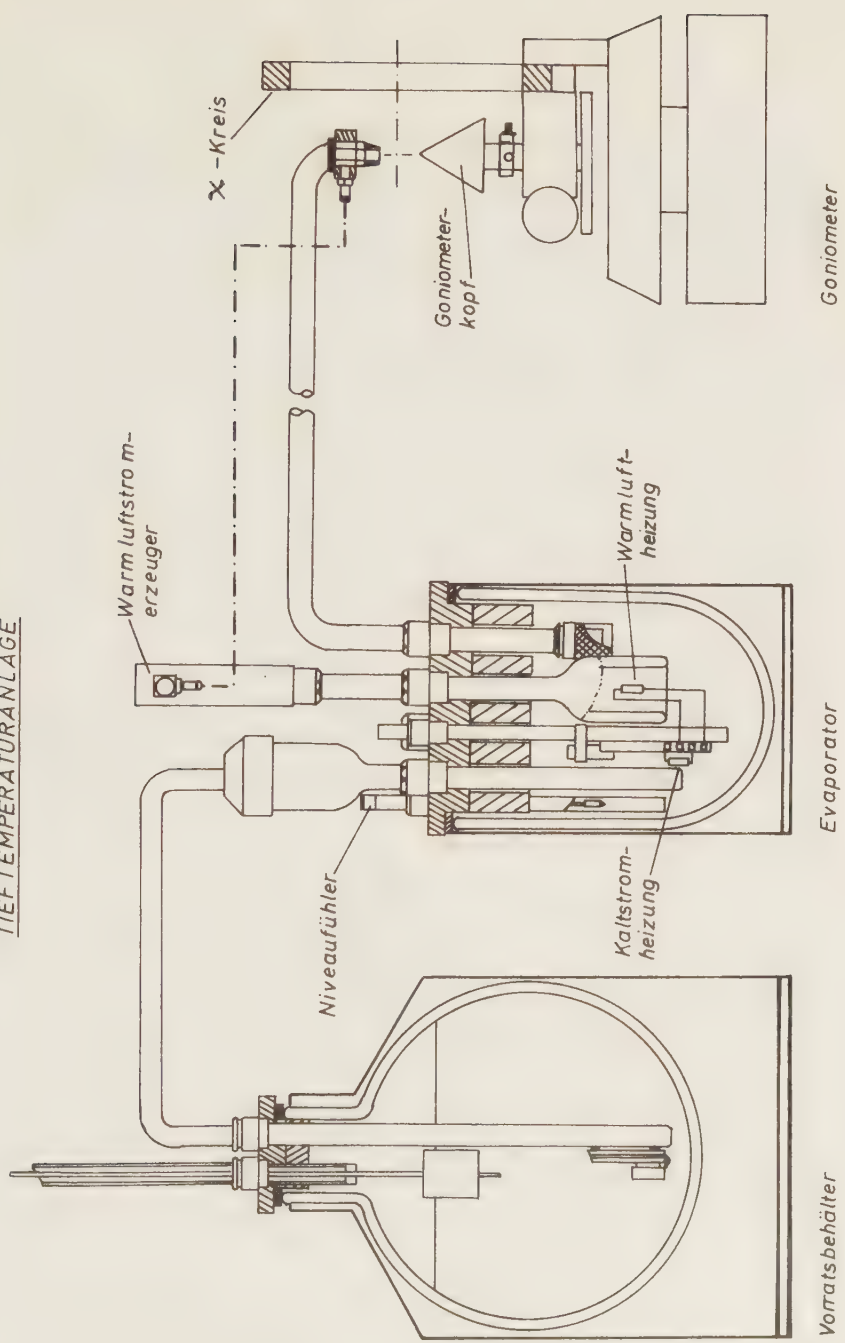


Abb. 8

Der Blaskopf wurde dem Original der Firma Nonius nachempfunden. Es zeigte sich, daß die Laminarität des austretenden Gasstroms sehr entscheidend von der Form des Blaskopfes abhängt. Das Original, das nur nicht an unsere Dewarrohre paßte, erwies sich in dieser Hinsicht als optimal durchkonstruiert.

Die Originalanlage enthält in der Kaltluftzuführung noch eine Heizspirale und ein Thermoelement. Da bei tiefstmöglicher Temperatur gemessen werden sollte, waren diese Teile unnötig. Sie wurden entfernt, weil deren Zuleitungsdrähte so viel Wärme zuführen, daß die minimal erreichbare Temperatur um 20° höher liegt, da unser Kaltgasdurchfluß und damit dessen Wärmekapazität sehr niedrig ist. Für die Temperatur und vor allem die Temperaturkonstanz am Ort des Kristalls ist nicht so sehr die Gasmenge als vielmehr die Sauberkeit der laminaren Strömung von Bedeutung.

Das Kaltgas wird im Evaporator mittels eines Heizwiderstandes mit konstanter Stromversorgung erzeugt. Da der Gasstrom umso ruhiger verläuft, je ruhiger die Oberfläche der Flüssigkeit ist, wurde der mehr oder weniger punktförmige Heizkörper durch ein horizontal angeordnetes Array von Drahtwiderständen mit großer Oberfläche ersetzt.

Die Nachfüllung des Evaporators aus dem Vorratsgefäß wird von einem Niveaufühler gesteuert (NTC-Widerstand mit Heizdraht umwickelt). Er arbeitete nicht zufriedenstellend, er reagierte zu schnell. Die Unruhe des Flüssigkeitsspiegels verursachte oft genug flatternde Schaltzustände für die Nachfüllung, die sich dann noch hochschaukelten. Durch Umhüllung des Niveaufühlers mit Plastik konnte dessen Verhalten stabilisiert werden. Weiter wurde das Vorratsgefäß dem Evaporator möglichst weit genähert, so daß das Überhebern möglichst sofort einsetzt und zügig durchgeführt wird. Diese Maßnahmen halten

auch den Verlust klein, der aus dem Druckaufbau im Vorratsgefäß resultiert.

Um eine Eisbildung am Kristall wie am Blaskopf zu verhindern, wird der Kaltluftstrom konzentrisch von einem trockenen Warmluftstrom umgeben. Dieser Warmluftstrom wird ebenfalls im Evaporator in einer Glastulpe erzeugt, außerhalb des Evaporators auf Raumtemperatur erwärmt und über einen Plastikschlauch dem Blaskopf zugeführt. Die Warmluft verringert auch die Eisbildung auf dem Goniometerkopf, wenn sie auch nicht ganz unterbunden wird.

Ein normaler Goniometerkopf ist für Tieftemperaturmessungen ungeeignet. Meist besteht er aus Messing, das sich so stark verzieht, daß keine stabile Orientierungsmatrix gefunden werden kann, weil der Kaltstrom den Goniometerkopf unter wechselnden Winkeln trifft. Würde man Invarstähle verwenden, so könnte dieses Übel zwar beseitigt werden, nicht aber das Problem der Vereisung. Man findet in der Literatur öfters Hinweise auf raffinierte Heizungen, die die Eisbildung verhindern sollen. Hier wurde eine andere Lösung gewählt. Von einem normalen Goniometerkopf wurden die beiden Justierschlitten abgebaut,

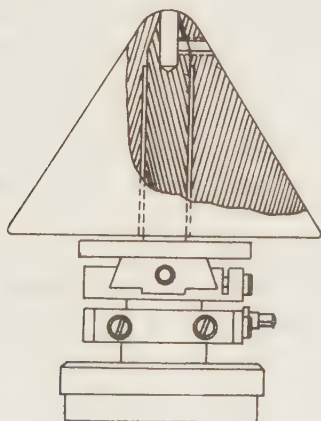


Abb. 9: Goniometerkopf für Tieftemperaturmessungen

da auf dem Diffraktometer nur die Translationsschlitten zur Zentrierung gebraucht werden. Darauf wurde ein schmaler möglichst langer Chromnickelstab aufgeschraubt, der die Kristallhalterung aufnimmt. An der Spitze dieses Stabes wird ein massiver Kegel aus Kunststoff befestigt, der den Metallstab umgibt und die beiden Translationsschlitten überragt (vgl. Abb. 9). Zwischen den Translationsschlitten und dem Chromnickelstab einerseits und dem Kunststoffkegel andererseits ist ein Luftspalt, damit die temperaturbedingten Verzerrungen des Kunststoffkegels nicht auf den ganzen Goniometerkopf übertragen werden. Die große Wärmekapazität des Kunststoffs verhindert tiefe Temperaturen des Goniometerkopfes und damit Verspannungen und Eisbildung. Es wird dabei ausgenützt, daß der Goniometerkopf nie lange in derselben Stellung bleibt und einseitig kältebelastet wird. Der Kunststoffkegel ist weiterhin strömungstechnisch von Vorteil.

Der Kaltluftstrom wurde so stark eingestellt, daß die Strömung am Ort des Kristalls unter allen Umständen noch laminar verlaufen mußte. Der Warmluftstrom wurde gerade so eingestellt, daß seine Strömungsgeschwindigkeit ungefähr so groß war wie die des Kaltluftstroms und gerade so hoch in der Temperatur, daß am Blaskopf kein Kondenswasser auftrat. Ohne Kristall verlief die Strömung über 10 cm laminar ungestört. Dabei kam sehr zu Hilfe, daß schon vor längerer Zeit aus Strahlenschutzgründen ein Glaskäfig um das Diffraktometer gebaut worden war, welcher nun allen schädlichen Luftzug von außen fern hielt.

Ein Test, der mit einem Thermoelement an Stelle des Kristalls durchgeführt wurde, ergab eine Temperaturkonstanz von $\pm 1^{\circ}$ über mehrere Tage. Nur während der Nachfüllphase konnten

kurzzeitig größere Temperaturerhöhungen auftreten. Eine Drehung des Goniometerkopfes in verschiedene Stellungen zeigte keinen Einfluß. Das Thermoelement war mit seinen Zuleitungsdrähten in Richtung des Primärstrahls unabhängig vom Goniometerkopf befestigt worden, um eine stets gleichbleibende Wärmezufuhr zu sichern. Die Absolutmessung der Temperatur wurde extra durchgeführt, die Zuleitungsdrähte hatten dabei einen möglichst langen Weg im Kaltstrom. Gemessen wurde eine Temperatur von $95 \pm 3 \text{ K}$.

Wegen der mechanischen Stabilität war zuerst versucht worden, sämtliche Rohre aus Metall zu konstruieren. Sie haben sich jedoch nicht bewährt, vor allem nicht für den Gasstrom. Die Wärmeverluste waren viel zu hoch. Man mußte, um einigermaßen befriedigende Temperaturen zu erreichen, einen sehr starken Gasstrom einstellen, dann aber war wiederum die Laminarität unbefriedigend. Deshalb wurden sämtliche Rohre aus Glas hergestellt.

Schlechte Erfahrungen wurden auch mit normalen Glasfäden gemacht, auf die die Kristalle zunächst aufgeklebt wurden. Die stark ungleiche Temperaturbelastung bei höheren χ -Werten führte zu merklichen Zentrierungsschwankungen. Zur Messung wurden deshalb Quarzfäden verwendet. Als Klebstoff bewährte sich in unserem Falle Araldit.

Der Verbrauch an flüssigem Stickstoff liegt bei etwa $\emptyset.85 \text{ l/h}$. Die meisten Verluste entstehen jetzt im Vorratsgefäß. Mit einem der modernen Dewars ließe sich der Verbrauch der gesamten Tieftemperaturanlage etwa halbieren.

2. Um eine Step-Scan-Analyse durchführen zu können, müssen pro Reflex sämtliche Einzelmessungen für jeden Schritt ausgegeben werden. Diese Fülle von Informationen ist nur noch mit

Hilfe eines Magnetbandes zu bewältigen. Es wurde deshalb ein Interface an den Teletype-Ausgang der PDP8/I konstruiert, die das Diffraktometer steuert. Sämtliche Informationen, die sonst über den Lochstreifenstanzer des Fernschreibers laufen müßten, werden auf ein inkremental arbeitendes Magtape geschrieben. Das Interface schaltet selbständig das Teletype an für Meldungen an den Operator und für Daten, die für die Kontrolle des Meßvorgangs wichtig sind, wie Standardreflexe etc. Das Betriebsprogramm des Diffraktometers wurde der veränderten Situation angepaßt. Die vom Diffraktometer gelieferten Magnetbänder werden mit Hilfe eines speziell dafür erstellten Assemblerprogramms in eine Fortran-compatible Form gebracht.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß alle Rechnungen auf der hauseigenen PDP 11/45 durchgeführt wurden.

II.7 Durchführung des Experiments und der Korrekturrechnungen

Um die Meßdaten auf Absorptions- und Extinktionseffekte hin korrigieren zu können, wurden die Kristallproben der vier untersuchten Verbindungen kugelförmig geschliffen. Die verwendeten Kugelradien waren:

GaP (I) :	$\emptyset.172$
GaP (II):	$\emptyset.125$
GaAs:	$\emptyset.116$
InAs:	$\emptyset.113$
InSb:	$\emptyset.175$ mm

Die maximale Abweichung des Kugelradius war in allen Fällen $\leq \emptyset.005$ mm.

GaP(I) wurde nur bei Zimmertemperatur gemessen, GaAs bei Zimmer- wie bei Stickstofftemperatur, die übrigen Proben nur bei Stickstofftemperatur (≈ 95 K).

Um systematische wie zufällige Fehler möglichst gut zu korrigieren, wurde bei allen Substanzen die gesamte Ewaldkugel von $\varnothing - 45^\circ$ gemessen. Höhere Winkel waren aus apparativen Gründen nicht möglich. Die Ordnung der Punktgruppensymmetrie ist 24. Das Friedel'sche Gesetz gilt im allgemeinen wegen starker anomaler Dispersion nicht. Das heißt, daß ein Reflex allgemeiner Lage 24 mal gemessen wurde. Da aber die Reflexe mit niedrigen $\varnothing$ -Werten im allgemeinen spezielle Reflexe sind (z.B. 111 hat nur eine Zähligkeit 4) und gerade die Reflexe niedriger Ordnung die meisten Aussagen über die Bindungselektronen liefern, wurde ein spezielles Programm geschrieben, das es erlaubte, solche Reflexe so oft nachzumessen (mit maximalem Zeitabstand), bis im Endeffekt jeder Reflex 24-mal gemessen worden war. Die Daten wurden gesammelt mit Mo-K α -Strahlung und Graphitmonochromator. Die Schrittweite betrug $\varnothing.01^\circ \varnothing$, die Meßzeit pro Schritt 1 sec. In der Orientierungsmatrix sind implizit die Gitterkonstanten enthalten. Es gilt:

$$G^* = U \cdot U^{tr}$$

(U = Orientierungsmatrix, G^* = metrischer Fundamentaltensor des reziproken Gitters)

Daraus ergaben sich folgende Werte: [$\text{\AA}$]

GaP:	5.4464 ± 0.0004	bei Raumtemperatur
GaP:	5.4435 ± 0.0006	bei 95 K
GaAs:	5.6481 ± 0.0004	bei Raumtemperatur
GaAs:	5.6433 ± 0.0004	bei 95 K
InAs:	6.0498 ± 0.0003	bei 95 K
InSb:	6.4728 ± 0.0003	bei 95 K

Die Meßdaten sämtlicher Strukturen wurden mit Hilfe des Step-Scan-Analysenprogramms ausgewertet, und die Integralintensitäten samt ihren Fehlern berechnet. Die Analyse der Standardreflexe ergab, daß die Genauigkeit der einzelnen I-Werte bei Normaltemperatur bei etwa 1.4 %, bei 95 K bei etwa 1.6 % liegt.

Anschließend wurde das Renninger-Kontrollprogramm ausgeführt. Als Zweitreflexe wurden alle Reflexe zugelassen, die mehr als 25 % der Maximalintensität aufwiesen. Dabei wurde als Reflexbasisbreite, bezogen auf den Reflex $(000) \ 0.3^\circ$ gewählt, da die Flanken keine hohe Intensität mehr aufweisen. Bei der kleinsten Struktur, dem GaP wurden 2 %, bei der größten Struktur, dem InSb sogar 10 % der Reflexe als gefährdet angesehen. Eine sorgfältige Analyse aller dieser Daten ergab, daß nur in ganz vereinzelten Fällen eine signifikante Veränderung der Intensität gegenüber dem Mittelwert aufzufinden war, die auch wirklich eindeutig auf den Renningereffekt zurückzuführen ist. Diese Reflexe wurden entfernt.

Nach Korrektur der Absorption mit Hilfe des Programms ABSOR1 aus CRYSTAN [9] wurden aus den Integralintensitäten I die Struktur-faktoren F_0 berechnet. Dazu wurde das Programm DARED aus CRYSTAN benutzt, das die Intensität mittelt, die Lorentz- und Polarisationskorrektur durchführt und schließlich die Struktur-faktoren und ihre Fehler ausgibt. Auf eine Beschreibung der Feinheiten dieses Programms wird hier verzichtet. Da die anomale Dispersion in unserem Falle eine wesentliche Rolle spielt, durften die Reflexe $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{4}$ nicht gemittelt werden. Weil aber die Atome auf den speziellen Punktlagen 000 und $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ sitzen, ist das Friedel'sche Gesetz nur für Reflexe mit ungeradem hkl verletzt, obwohl die anomale Dispersion durchaus auch die Intensitäten der geraden hkl verändert, hier aber eben im gleichen Sinne.

Aus diesem Grunde wurde das Programm so modifiziert, daß die ungeraden Reflexe nach der azentrischen Symmetrie von $\bar{4}3m$, die geraden hkl jedoch nach der Symmetrie der zugehörigen Laueklasse $m\bar{3}m$ gemittelt wurden. Wie stark sich die anomale Dispersion auswirkt zeigen die folgenden Werte der Anomalen Dispersions-Signifikanz. Sie ist definiert als

$$\frac{\sum |F(\frac{h}{g}) - F(\bar{\frac{h}{g}})|}{\sum \sqrt{(\Delta F(\frac{h}{g}))^2 + (\Delta F(\bar{\frac{h}{g}}))^2}}$$

wobei die Summe über die azentrische Teilmenge läuft. In der zweiten Spalte ist der mittlere relative Fehler der einzelnen F-Werte angegeben. Er errechnet sich aus $\frac{\sum \Delta F}{\sum F}$, die Summe läuft über alle Reflexe. Die Verfeinerung müßte diese Zahl als R-Wert erreichen, wenn das theoretische Modell, das der Rechnung zu Grunde liegt, richtig wäre.

GaP (Raumtemp.) :	24.89	0.0023
GaP (kalt) :	26.46	0.0020
GaAs (Raumtemp.):	6.79	0.0023
GaAs (kalt) :	4.38	0.0032
InAs (kalt) :	14.24	0.0037
InSb (kalt) :	4.14	0.0026

Die Tabellen der F-Werte finden sich im Anhang.

III Verfeinerung der Strukturparameter

III 1. Die Extinktionskorrektur

Bei den üblichen theoretischen Berechnungen der Integralintensitäten nimmt man an, daß die Intensität des Röntgenstrahls nicht vom Prozeß der Streuung selbst beeinflußt wird. Dies gilt nur, wenn der Kristall aus kleinen Teilen (Mosaik-Blocks) zusammengesetzt ist, die völlig unabhängig voneinander streuen. Diese Bedingung ist in einem Kristall mit idealer Mosaikstruktur erfüllt und stimmt umso weniger, je perfekter der Kristall gebaut ist. Den so verursachten theoretischen Fehler bezeichnet man als Extinktion.

Unter Primärextinktion versteht man die Abschwächung der Röntgenstrahlung durch mehrmalige Reflexion an den Netzebenen (vgl. Abb. 10). Da bei jeder Reflexion ein Phasensprung von $\pi/2$ auftritt, ergibt sich für die doppelt reflektierten Strahlen eine Phasendifferenz von π gegenüber den Primärstrahl.



Abb. 10: Abschwächung des Primärstrahls durch mehrmalige Reflexion an den Netzebenen (Primäre Extinktion)

Von einer Sekundärextinktion spricht man, wenn der kohärente Anteil des Absorptionskoeffizienten größere Werte annimmt. Sie entsteht für Reflexe mit sehr hoher Intensität, so daß ein größerer Teil des Primärstrahles schon von den ersten Netzebenen reflektiert wird, auf die er trifft. Auf die tiefer liegenden Schichten fällt dann spürbar weniger Intensität.

Beide Extinktionseffekte kann man klein halten, wenn man dem Kristall eine Mosaikstruktur aufzwingt. Dies geschieht durch die Erschütterungen, wenn man kugelförmige Proben schleift, ebenso durch Abschrecken des Kristalls durch Eintauchen in flüssige Luft. Nach dem oben Gesagten ist es plausibel, daß die Extinktion mit zunehmendem Probenradius ansteigt. Man hat deswegen schon versucht der Extinktion dadurch Herr zu werden, daß man mehrere Proben mit verschiedenem Durchmesser untersuchte und die Meßwerte auf den Radius $\emptyset$ extrapolierte. Abgesehen vom hohen Meßaufwand leidet dieses Verfahren darunter, daß jeder Kristall einen anderen Mosaikbau hat, in erster Linie wegen unterschiedlicher Schleifzeiten, wie ZACHARIASEN meint [14] .

Da die Extinktion experimentell zwar klein gehalten, aber nicht völlig verhindert werden kann, hilft man sich meist damit, daß man starke Reflexe niedriger Ordnung fortläßt, wenn die gemessene Intensität gegen Ende der Strukturverfeinerung weit unter der berechneten liegt. Dieses durchaus legitime Verfahren ist jedoch nicht immer anwendbar. Bei unseren Strukturen sind etwa $2/3$ der niedrig indizierten Reflexe starke Reflexe, man müßte also viel zu viele weglassen. Andererseits interessieren uns gerade die Reflexe mit niedrigem $\sin \vartheta / \lambda$, da dort der Einfluß der Valenzelektronen am stärksten zu spüren ist. Es bleibt also nur der Weg einer theoretischen Korrekturrechnung.

Formeln zur Extinktionskorrektur sind schon früher vorgeschlagen worden (DARWIN, 1922), jedoch erst im Jahre 1963 brachte ZACHARIASEN einen Algorithmus, der selbst bei stärkerer Extinktion gute Resultate lieferte und der wegen seiner Einfachheit auch heute noch oft benutzt wird.

Wiederum war es ZACHARIASEN, der 1967 eine wesentliche Verbesserung der Extinktionskorrektur fand [15] .

Ein Realkristall wird (nach DARWIN) beschrieben durch zwei Parameter r und g , dabei ist r der mittlere Radius eines als kugelförmig angenommenen Mosaikblocks, g ist der Parameter einer Verteilungsfunktion, nach der die Mosaikblöcke ausgerichtet sein sollen. Der einzelne Mosaikkristall ist ein perfekter Einkristall. Bei ihm konnte ZACHARIASEN unter Vernachlässigung der meist unbedeutenden Primärextinktion die Kopplung zwischen Primär- und Sekundärstrahl behandeln und somit dessen Sekundärextinktion angeben. Unter der Annahme einer Gaußverteilung für die Anordnung der Mosaikblöcke leitete er daraus die Formeln für den Realkristall ab. Wegen der Kompliziertheit des Gesamtproblems führte ZACHARIASEN eine Anzahl mathematischer wie physikalischer Näherungen ein und kam zu folgendem Ergebnis (für kugelförmige Kristalle):

$$\begin{aligned} |F_c|^2 &= |F_k|^2 \cdot y \\ y &= (1+2x)^{-1/2} \\ x &= r^* Q \lambda^{-1} \bar{T} \\ r^* &= r / [1 + (r/\lambda g)^2]^{1/2} \end{aligned}$$

Dabei ist F_c der "richtig" berechnete Strukturfaktor, F_k ist der nach der kinematischen Theorie allein berechnete Strukturfaktor, y ist der Extinktionsfaktor, $\bar{T}$ ist die mittlere Weg-

länge im Kristall. Q ist das integrale Reflexionsvermögen pro Volumen ($\sim |F_k|^2 \lambda^3 \operatorname{cosec} 2\vartheta$).

Wie weit ZACHARIASEN's Annahmen vertretbar sind muß das Experiment zeigen. Nachdem ZACHARIASEN einmal den Weg gewiesen hatte, dauerte es nicht lange, bis plötzlich mit großem mathematischen Aufwand viele "weitaus bessere Lösungen" angeboten wurden. Diese Lösungen wurden schlicht dadurch erhalten, daß einige Näherungen von ZACHARIASEN durch exaktere Ausdrücke ersetzt wurden. Zwei dieser Verbesserungen haben größere Bedeutung erlangt (wenigstens in der öffentlichen Diskussion) und sollen deshalb kurz erwähnt werden.

Nachdem mehrere Autoren die exzellente Übereinstimmung der Zachariasentheorie mit Röntgenergebnissen beschrieben hatten, probierten COOPER und ROUSE [17] die Zachariasenformel mit Neutronendaten. Diese werden mit Kristallen gesammelt, die einen mehr als zehnmal so großen Durchmesser und damit eine entsprechend stärkere Extinktion aufweisen als ein Kristall für die Röntgenstrukturanalyse. Dazu kommt, daß man bei Neutronen in der Regel etwas größere Wellenlängen verwendet als etwa $\text{MoK}\alpha$, was wiederum die Extinktion erhöht. COOPER und ROUSE fanden eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment selbst noch für Extinktionseffekte, die 40 % der Intensität auslöschten. ($y = 0.6$). In einem absoluten Extremfall (CaF_2) fanden sie mit ihrer verbesserten Theorie einen Wert von $y = 0.10$, wo ZACHARIASEN $y = 0.12$ fand. Dies ist ein Reflex der 90 % seiner Intensität eingebüßt hat. Die wesentliche Verbesserung bestand darin, daß COOPER und ROUSE im Gegensatz zu ZACHARIASEN die Winkelabhängigkeit der mittleren effektiven Weglänge durch den Kristall berücksichtigten. Sie ersetzen ZACHARIASEN's $y = f(x)$ durch $y = F(x, \sin \vartheta)$. Man glaubt, daß der Gültigkeitsbereich der Korrekturformel dadurch für Neutronen von $x \approx 1$ bei ZACHARIASEN auf $x \approx 10$ steigt.

Weitere mathematische Verbesserungen brachten die umfangreichen Arbeiten von BECKER und COPPENS (siehe z.B. [16]). Interessant ist die in diesen Arbeiten angegebene Formel für die primäre Extinktion. Diese Formel ist der Lösung für die sekundäre Extinktion so ähnlich, daß eine simultane Verfeinerung unmöglich ist. Da die primäre Extinktion fast immer viel unbedeutender ist als die sekundäre Extinktion, kann man sie unbesorgt vernachlässigen, zumal deren Korrektur von der Formel für die sekundäre Extinktion im wesentlichen übernommen wird.

Nachteilig an dieser vervollkommenen Theorie ist, daß man im allgemeinen Fall die zwei Parameter r und g verfeinern muß. Bei ZACHARIASEN betrug der Korrelationskoeffizient 1, zur Verfeinerung genügte deshalb ein Parameter. Der Korrelationskoeffizient ist bei BECKER und COPPENS < 1 aber immer noch ziemlich hoch (z.B. 0.90 bis 0.99 [19]), eine Konvergenz der Verfeinerung ist deshalb nicht immer zu erreichen, es sei denn, man hat Meßdaten bei verschiedenen Wellenlängen. Allerdings scheint die Theorie die Wellenlängenabhängigkeit nicht richtig wiederzugeben [18] .

Es ist keineswegs so, daß eine verbesserte Theorie zwangsläufig das Extinktionsproblem vermindert. Ist die Extinktion klein, so ist eine aufwendige Rechnung unnötig. Hat man starke Effekte, so kommen völlig neue Probleme. Vergleicht man etwa die Abb. 11a und 11b (aus [16]), so sieht man unschwer, daß allein die Wahl, welche Verteilungsfunktion für die Mosaikblöcke angenommen wird, einen ungeheuren Einfluß auf den Korrekturfaktor ausübt. In der Praxis macht man es dann so, daß man mehrere Verteilungsfunktionen durchspielt und die als richtig ansieht, die den niedrigsten R-Wert ergibt.

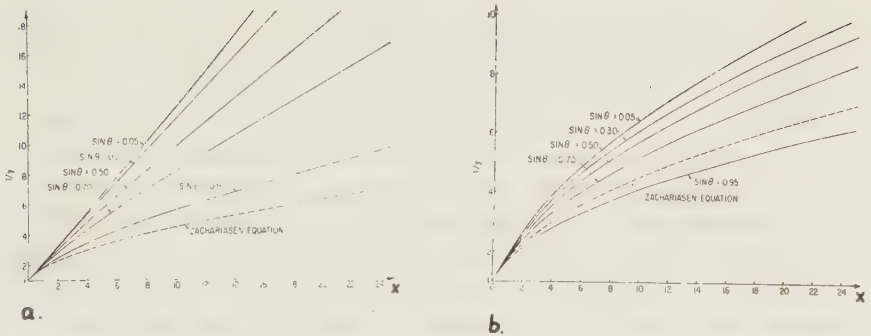


Abb. 11: Graph des inversen Korrekturfaktors ($1/y$) der sekundären Extinktion als Funktion von x für verschiedene Winkel 2θ . a) Gaußverteilung, b) Lorentzverteilung (aus [16]).

Alle diese aufwendigen Prozeduren mögen bei Neutronendaten sinnvoll und notwendig sein, dort ist ja nicht nur die Extinktion prinzipiell groß, dort wirkt sich auch eine $\sin 2\theta/\lambda$ -Abhängigkeit viel stärker aus, da die Streulängen λ -unabhängig sind. Im Gegensatz zur Röntgenbeugung hat man also bei hohem 2θ noch starke Reflexe (Abschwächung nur über Temperaturfaktor gegeben). Bei Röntgendaten hingegen liefert auch ein x -Wert $\gg 1$ sicher noch gute Ergebnisse, da die wirksame Korrekturfunktion kaum nach $\sin 2\theta$ aufspaltet, weil große x -Werte bei hohem 2θ nicht vorkommen (Abb. 11). Die Verfeinerung mag dann zwar einen "falschen" Extinktionsparameter r^* , der nicht mit dem einer neueren Theorie vergleichbar ist, liefern, die Korrektur als solche wird aber im wesentlichen richtig sein, da das falsche r^* den x -Wert so verschiebt, daß der Extinktionsfaktor y vernünftig wird.

Im übrigen muß festgestellt werden, daß man experimentell entweder recht ungeschickt oder sogar schon wieder sehr geschickt sein muß, will man mit den üblichen Mo-K α -Strahlen x-Werte bekommen, die wesentlich größer als 1 sind. Auch bei unseren sehr sorgfältig gezogenen Einkristallen blieb x immer unter 1.

Da einmal die Theorien, die über ZACHARIASEN hinausgehen, noch lange nicht ausdiskutiert sind, und zum anderen sichergestellt ist, daß sie bei der Röntgenbeugung recht unwichtig sind, wurden die Formeln von ZACHARIASEN verwendet. Da es nicht sinnvoll war, alle Strukturfaktorrechnungen in sämtlichen Programmen zu ändern, wurde ein Programmteil geschrieben, der nach errechneter Extinktionskonstanten nicht die F_c , sondern die Meßdaten F_o korrigiert. Da man die Extinktionskonstante vernünftigerweise in einer Least-Squares-Prozedur ermittelt, wurde das Strukturverfeinerungspaket aus CRYSTAN [9] neu geschrieben. Die Verfeinerung der Extinktion wurde in LQTO eingegliedert, ebenso die Korrektur der F_o -Werte. LQTO ist der Programmteil, der die eigentliche Verfeinerung von Skalenfaktor, Overall-B und der Koordinaten durchführt. Die Extinktionskonstante wird in einem Block mit dem Skalen- und Temperaturfaktor verfeinert. Die Verfeinerung der Koordinaten entfällt in unserem Falle. Die Änderung von F_o statt F_c , sowie unsere spezielle Meßanordnung erfordert folgende Formulierung der Zachariasen-Korrektur.

$$|F_{o_{neu}}| = |F_{o_{alt}}| \cdot \sqrt{x^* + \sqrt{1+x^{*2}}}$$

$$\text{mit } x^* = \frac{M + \cos^4 2\vartheta}{M + \cos^2 2\vartheta} \cdot \frac{1}{\sin 2\vartheta} \cdot \bar{T}(\vartheta) \cdot \alpha \cdot |F_{o_{alt}}|^2$$

α ist die zu verfeinernde Konstante, $M = \cos^2 2\vartheta$ des Monochromators. x^* hängt mit x zusammen nach

$$x^* = x / \sqrt{1+2x}$$

Da die Absorption nicht vernachlässigt werden darf, gilt:

$$\bar{T}(\vartheta) = \frac{R}{A^*} \cdot \frac{dA^*}{d(\mu R)}$$

R ist der Probenradius, A^* der Absorptionsfaktor.

$\bar{T}(\vartheta)$ wird vom erweiterten Programm ABSOR1 in Tabellenform bereitgestellt.

Da wegen der speziellen Punktlagen bei der isotropen Verfeinerung nur der Skalenfaktor und die isotropen Temperaturfaktoren jedes Atoms übrigbleiben, wäre das Block-Matrix-Programm LQIS zu einem Diagonalverfahren entartet. Um hier Komplikationen zu vermeiden, wurde für die isotrope Verfeinerung ein spezielles Full-Matrix-Programm geschrieben. Ferner wurde in sämtliche Programmteile die anomale Dispersion eingebaut.

II 2 Diskussion der Verfeinerungsergebnisse

Zur Verfeinerung der Strukturparameter wird die Größe

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl}^2 (|F_o| - |SK \cdot F_c|)^2 \quad (3.2.1)$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate minimiert. Die Summe läuft über alle gemessenen Reflexe hkl. w_{hkl} ist das Gewicht, mit dem ein gemessener Strukturfaktor F_o zu werten ist. Es wurde experimentell bestimmt als reziproke Standardabweichung von F_o . SK ist ein Skalenfaktor, der die theoretischen Strukturaktoren F_c mit den experimentellen F_o vergleichbar macht. Für F_c gilt:

$$F_c = \sum_j f_j \exp(-B_j \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \exp(2\pi i \sum x_j) \quad (3.2.2)$$

gegenüber der Gleichung (1.3) wurde hier der Temperaturfaktor $\exp(-B_j \sin^2 \vartheta / \lambda^2)$ explizit angeschrieben. Summiert wird über die asymmetrische Einheit ($j=1,2$).

Setzt man $B_1=B_2=B$ (Overall-Temperaturfaktor), so kann man schreiben

$$F_c = \exp(-B \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \sum_j f_j \exp(2\pi i f_j x_j) \quad (3.2.3)$$

Setzt man dies in (3.2.1) ein und bedenkt, daß man die e-Funktion für kleine Bereiche als lineare Funktion ansehen kann, so sieht man, daß zwischen SK und B starke Korrelationen auftreten können, auf die man bei der Verfeinerung achten sollte. Man erkennt ferner, daß der Skalenfaktor in erster Linie durch Reflexe mit niedrigem ϑ festgelegt wird ($\sin^2 \vartheta / \lambda^2$ klein). Genau umgekehrt verhält es sich mit den Temperaturfaktoren.

Als Maß für die Güte der Verfeinerung, d.h. für die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Struktur Faktoren wird zumeist der sogenannte (ungewichtete) R-Wert angegeben.

$$R_u = \frac{\sum ||F_o| - |SK.F_c||}{\sum |F_o|} \quad (3.3.4)$$

Weiter definiert man einen gewichteten R-Wert durch

$$R_w = \frac{\sum w_{hkl}^2 (|F_o| - |SK.F_c|)^2}{\sum w_{hkl}^2 |F_o|^2} \quad (3.3.5)$$

summiert wird jeweils über alle Reflexe hkl.

Um beurteilen zu können, welchen Einfluß die verschiedenen Korrekturfaktoren auf die Präzisionsbestimmung der Elektronendichte im Falle azentrischer Strukturen mit Schweratomen haben, wurde eine Vielzahl von Least-Squares-Rechnungen mit unterschiedlichen Korrekturfaktoren durchgeführt. Weiterhin wurde untersucht, wie sich die Beschränkung auf bestimmte Datenteilmengen auswirkt.

Ein charakteristischer Teil der so erhaltenen Ergebnisse findet sich in Tabelle 1 im Anhang.

Es werden zunächst solche Verfeinerungen betrachtet, bei denen ausnahmslos alle gemessenen Daten Verwendung fanden, wie es dem normalen Least-Squares-Verfahren entspricht.

Verzichtet man, wie allgemein üblich, auf die Korrektur der anomalen Dispersion und der Extinktion, so erhält man nur recht schlechte R-Werte. In der Tabelle findet sich ein Beispiel für eine solche Verfeinerung beim GaP(95K). Die R-Werte von 4.27 % bzw. 5.45 % muß man mit dem inneren Standard von $\emptyset.2\emptyset$ % (s.S.35) vergleichen, um zu sehen, wie weit das theoretische Modell noch von der Wirklichkeit entfernt ist.

Eine zusätzliche Berücksichtigung nur der anomalen Dispersion bringt bereits eine signifikante Verbesserung auf 2.91 % bzw. 3.75 %. Die Standardabweichungen der Strukturparameter werden kleiner. Die Strukturparameter selber haben sich aber nicht deutlich geändert. Interessant ist in diesem Zusammenhang eine Korrektur der anomalen Dispersion in falscher Richtung beim InAs. Gegenüber der richtigen Korrektur sind die R-Werte auf die doppelte Größe angewachsen, die Strukturparameter aber sind selbst in diesem Falle unverändert.

Stärker als die anomale Dispersion wirkt sich die Extinktion auf die R-Werte aus. Selbst im Falle von GaP mit seiner extremen anomalen Dispersion erreicht man mit der Extinktionskorrektur allein die kleineren R-Werte von 2.67 % bzw. 3.36 %. Entscheidend ist jedoch die Änderung der Strukturparameter. Skalenfaktor wie Temperaturfaktoren werden signifikant erhöht. Dies ist verständlich, da die Extinktionskorrektur auf die F_o -Werte angewendet wird, und die Extinktion besonders die Reflexe mit kleinem ψ beeinflusst. Andererseits ist die Verschiebung der Strukturparameter

durch das Least-Squares-Verfahren zu falschen Werten hin von Vorteil, wenn auf eine Extinktionsrechnung verzichtet wird. Auf diese Weise wird die Auswirkung der Extinktion auf die Fourierrechnung und auf den R-Wert wesentlich gemildert.

Wendet man beide Korrekturen an, so sinken die R-Werte (beim GaP (95 K)) von 4.27 % bzw. 5.45 % auf die absolut gesehen guten R-Werte von 1.67 % bzw. 2.18 %. Beide Korrekturen sind also für unsere Strukturen von großer Wichtigkeit.

So gut die R-Werte für sich gesehen auch sein mögen, so darf doch nicht übersehen werden, daß sie immer noch sehr weit vom inneren Standard entfernt sind. Unser theoretisches Modell muß also immer noch sehr grobe Fehler aufweisen. Ein bekannter Fehler ist die Störung der Kugelsymmetrie der Atomformfaktorkurven durch die Valenzelektronen. Dieser Fehler wurde bei den bis jetzt bekannten Feinststrukturuntersuchungen dadurch beseitigt, daß zur Verfeinerung nur Röntgendaten zugelassen wurden, die über $\sin \vartheta / \lambda = 0.65$ liegen. Dies entspricht ungefähr $27.5^\circ \vartheta$ bei Mo-K α -Strahlung. Bei diesen hohen Winkeln streuen hauptsächlich die Core-Elektronen, für die das kugelsymmetrische Rechenmodell entschieden besser stimmt.

Dieses sogenannte high-order-refinement wurde bei allen Strukturen versucht. Die R-Werte wurden wesentlich besser (1.13 % bzw. 1.34 % beim GaP (95K)). Trotzdem ist das Ergebnis enttäuschend. Die R-Werte sind immer noch gut 5-mal größer als der innere Standard. Dies ist weit über jeder Signifikanzgrenze. Auch ein Versuch mit Daten ab $32.5^\circ \vartheta$ bringt keinen Gewinn mehr (s. z.B. InSb). Man muß daraus schließen, daß auch die Rumpfelektronen massiv von der chemischen Bindung beeinflusst werden. Dieser Ladungsdichteverchiebung im Core-Bereich kann unsere Verfeinerung nicht mehr gerecht werden. Will man hier mehr erreichen, so muß das sphärische Atommodell verlassen werden. Man könnte etwa mit Molekülformfaktorkurven

oder mit Multipolen arbeiten. Solche Verfahren sind zur Zeit in der Diskussion. Sie sind jedoch noch nicht so weit entwickelt, daß man solche Strukturen, wie sie hier gegeben sind, damit behandeln könnte.

Obwohl die High-Order-Verfeinerung immerhin den kleinsten R-Wert liefert, der mit dem sphärischen Atommodell möglich ist, kann man diese Verfeinerung nicht als die bestmögliche ansehen. Die starke Korrelation zwischen dem Skalenfaktor und den Temperaturfaktoren wird durch keine zusätzlichen Parameter gebremst. Es fehlt beim high-order-refinement das sichere Festlegen des Skalenfaktors. Um das Least Squares möglichst weit von den Fehlern durch Valenzelektronen zu befreien, genügt es die Reflexe wegzulassen, die allem Anschein nach am ärgsten von den Valenzelektronen betroffen sind. Solche Reflexe müssen eine sehr starke Diskrepanz zwischen den theoretischen und den experimentellen Strukturfaktoren zeigen.

Daß es solche Reflexe gibt, zeigt sich dadurch, daß der gewichtete R-Wert immer größer als der ungewichtete ist. Besonders stark ist dies beim GaAs (95 K) ausgeprägt. Dies läßt grundsätzlich darauf schließen, daß entweder die Gewichtsfunktion oder das Modell falsch ist. Da die Gewichte recht verläßlich experimentell bestimmt wurden, bleiben nur Modellfehler übrig. Sieht man sich daraufhin die Liste der Reflexe an, so findet man, daß es besonders die drei Reflexe 200, 222 und 420 sind, die in allen Strukturen extreme Abweichungen zeigen. Dies sind Reflexe, die prop. $(f_1 - f_2)$ sind und die auch beim ähnlichen Diamant deutlich Intensitäten aufweisen, obwohl sie dort ausgelöscht sein müßten. Dies kann nur mit der Abweichung der Atomformfaktorkurven von der Kugelsymmetrie erklärt werden. Auch COLELLA [3] hat beim InSb gefunden, daß gerade diese Reflexe vom sphärischen Atommodell besonders schlecht berechnet werden.

Da sichergestellt ist, daß die Reflexe 200 , 222 und 420 stark fehlerhaft berechnet werden, ist es vernünftig sie aus dem Datensatz für die Verfeinerung zu entfernen. Sicherheitshalber wurden alle "quasi-verbotenen" Reflexe mit $h+k+l=4n+2$, $n=0$ oder 1 weggelassen. Die so erhaltenen Strukturparameter werden als die bestmöglichen angesehen. Eine Bestätigung für dieses Vorgehen zeigt sich besonders deutlich beim GaAs (95 K). Der R-Wert von 2.17% bzw. 6.19% der normalen Verfeinerung sinkt auf 1.55% bzw. 1.94% . Die Abweichung zwischen gewichtetem und ungewichtetem R-Wert ist sehr viel kleiner geworden.

Vergleicht man die Ergebnisse für GaP und GaAs bei verschiedenen Temperaturen, so fällt auf, daß die R-Werte bei gleichem Verfeinerungsverfahren bei der Tieftemperaturmessung deutlich schlechter sind. So verhalten sich die ungewichteten R-Werte beim GaP wie 1.16 zu 1.37 , beim GaAs wie 1.36 zu 1.55 . Zunächst erwartet man bei tiefen Temperaturen etwas bessere R-Werte, da die thermisch diffuse Streuung (TDS) kleiner wird. In unserem Falle ist die TDS wegen der Diamantähnlichkeit der Strukturen auch bei Zimmertemperatur so klein, daß diese Verbesserung sich kaum im R-Wert zeigen kann. Da die Messung bei tiefen Temperaturen ungleich schwieriger ist als bei Raumtemperatur, könnte man annehmen, daß der schlechtere R-Wert auf schlechtere Meßdaten zurückzuführen ist. Die Güte der Messung zeigt sich aber im Wert des inneren Standards. Dieser ist beim GaP mit 0.20% bei der Tieftemperaturmessung sogar etwas besser als bei Raumtemperatur mit 0.23% (es wurden zwei verschiedene Kristalle vermessen). Es ist deswegen eher anzunehmen, daß der schlechtere R-Wert zum Teil wenigstens davon herrührt, daß bei tiefen Temperaturen die Elektronen schärfer lokalisiert sind als bei Raumtemperatur. Abweichungen von der Kugelsymmetrie können sich dann stärker auswirken.

IV Die Berechnung der Elektronendichteverteilung

IV 1 Die Korrektur der anomalen Dispersion

Die Gültigkeit des Friedel'schen Gesetzes $|F(\underline{\ell})| = |F(-\underline{\ell})|$ ist so lange gesichert, so lange die Strukturfaktorgleichung

$$F(\underline{\ell}) = \sum_j f_j \exp(2\pi i \underline{\ell} \cdot \underline{x}_j)$$

gilt und f_j reell ist. Der Effekt der anomalen Dispersion wird beschrieben durch den Übergang

$$f_j \rightarrow f_j + \Delta f_j' + i \Delta f_j''$$

d. h. der Atomformfaktor f_j wird komplex. Fehlt dann der untersuchten Struktur zusätzlich ein Symmetriezentrum, so wird das Friedel'sche Gesetz verletzt.

Da die Theorie der Fouriersynthese zwingend die Gültigkeit des Friedel'schen Gesetzes vorschreibt, kann man die Korrektur der anomalen Dispersion nicht wie beim Least-Squares-Verfahren in die Strukturfaktorrechnung einbauen. Um dennoch diesen Fehler so weit als möglich aus der Fouriersynthese zu entfernen, wurde versucht, den Effekt der anomalen Dispersion auf die experimentellen Strukturfaktoren F_0 abzuwälzen.

Für die komplexe Größe F_0 kann man schreiben

$$F_0 = A_0 + iB_0$$

Als Meßwert ist bekannt

$$|F_0| = \sqrt{A_0^2 + B_0^2}$$

Mit den Strukturparametern aus dem bestmöglichen Least-Squares-Verfahren berechnet man unter Berücksichtigung der anomalen

Dispersion den Wert $F_{cAn} = A_{cAn} + iB_{cAn}$, zusätzlich berechnet man $F_c = A_c + iB_c$ ohne Berücksichtigung der anomalen Dispersion. Daraus erhält man den Korrekturvektor $F_{kor} = F_c - F_{cAn}$. Dieser Vektor wird zum experimentellen F_o -Vektor addiert.

$$F_{ok} = F_o + F_{kor}$$

Da die Phase von F_o unbekannt ist, setzt man sie gleich der von F_{cAn} .

Diese Methode wurde programmiert. Da für die ungeraden hkl zwei Meßwerte für $+f$ und $-f$ vorliegen, konnte diese Korrekturrechnung für beide Werte angewendet werden. Da das Endergebnis für beide f -Vektoren übereinstimmen muß, kann man 1. daraus die Güte der Korrektur ablesen und 2. den korrigierten F-Wert durch Mittelwertbildung weiter verbessern.

Es zeigte sich, daß die Differenz $|F_{ok}(f) - F_{ok}(-f)|$ immer innerhalb der Fehlergrenzen lag, vorausgesetzt, die zugrunde liegende Verfeinerung war "vernünftig". Aber auch nach sehr ausgefallenen Verfeinerungen war die Korrekturrechnung noch gut.

IV 2 Die experimentelle Elektronendichtebestimmung

Hat man alle Reflexe bis zu einem bestimmten $\sin \vartheta / \lambda$ gemessen, so kann man eine partielle Fouriersumme errechnen (Gleich. 1.1)

$$\varrho_o = \frac{1}{V} \sum_{|g| < 2 \sin \vartheta / \lambda} F_o(g) \exp(-2\pi i f_x x) \quad (4.2.1)$$

Diese Funktion ϱ_o ist i.a. so stark mit Abbruchwellen belastet, daß eine Interpretation der Ladungsdichten unmöglich wird. Ein Ausweg ist, die Fourierreihe durch Terme höherer Ordnung zu ergänzen, die aus einem theoretischen Modell stammen.

Eine äquivalente Methode besteht darin, eine ähnliche Reihe abzuziehen. Eine solche ähnliche Reihe erhält man z.B., indem man in Gleichung (4.2.1) an Stelle von F_o die theoretischen Werte F_c einsetzt, die aus dem sphärischen Atommodell errechnet werden. Damit bildet man die sog. Deformationsdichte

$$\rho_D = \rho_o / SK - \rho_c \quad (4.2.2)$$

SK ist der Skalenfaktor ($F_o = SK \cdot F_c$)

Berechnet man die theoretischen Strukturfaktoren mit Atomformfaktoren, die nur die Core-Elektronen berücksichtigen, so erhält man eine Valenzelektronendichte

$$\rho_V = \rho_o / SK - \rho_{core}$$

Die Genauigkeit der Elektronendichten ρ_D bzw. ρ_V hängt entscheidend von der Güte der experimentellen wie der theoretischen Strukturfaktoren ab. Im folgenden sollen die wichtigsten Fehler für die Deformationsdichte diskutiert werden.

Vernachlässigt man die Korrelation zwischen ρ_o , ρ_c und SK, so erhält man aus (4.2.1) und (4.2.2) nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\Delta \rho_D^2 = \frac{1}{SK^2} \Delta \rho_o^2 + \Delta \rho_c^2 + \frac{\Delta SK^2}{SK^2} \left(\frac{\rho_o}{SK} \right)^2 \quad (4.2.3)$$

Der erste Term gibt die Fehler in den gemessenen Elektronendichten wieder. Aus Gleichung (4.2.1) folgt mit $F_o(\underline{g}) = |F_o(\underline{g})| \exp(i\alpha)$

$$\Delta \rho_o^2 = \frac{4}{v^2} \sum_{hkl, l \neq 0} (|\Delta F_o|^2 \cos^2(\alpha - 2\pi \underline{g} \cdot \underline{x}) + |F_o|^2 \Delta \alpha^2 \cdot \sin^2(\alpha - 2\pi \underline{g} \cdot \underline{x})) \quad (4.2.4)$$

Dabei ist $|\Delta F_0|$ die experimentell bestimmbare Standardabweichung der gemessenen Strukturfaktoren. Die Phase α ist einer direkten Messung nicht zugänglich. Man übernimmt notgedrungen die Phasen der theoretischen Modellrechnung, was zu größeren Phasenfehlern $\Delta\alpha$ führen kann. Dieser Fehler ist umso kleiner, je besser die theoretischen F_C -Werte mit den F_0 -Werten übereinstimmen, d.h. je kleiner der R-Wert im Least-Squares-Ergebnis wird. Hier zeigt sich der Nutzen der Korrektur der anomalen Dispersion, die bei der Verfeinerung die Strukturparameter nicht veränderte, wohl aber den R-Wert deutlich erniedrigte. Der Phasenfehler wirkt sich umso stärker aus, je größer $|F_0|$ ist. Glücklicherweise nimmt aber mit größeren F-Werten auch die Genauigkeit der Phasenbestimmung zu.

Da man nicht ohne weiteres erkennt, wie die Ortsabhängigkeit der Fehlerfunktion nach Gleichung (4.2.4) aussieht, wäre ein Programm nützlich, das eine $\Delta\varphi_0$ -Map liefern würde. Es ist allerdings schwierig, im azentrischen Fall den Phasenfehler $\Delta\alpha$ abzuschätzen.

Der zweite Term in Gleichung (4.2.3) beschreibt die Fehler der theoretischen Elektronendichte. Setzt man in Gleichung (1.1) die Beziehung (3.2.2) ein, so erhält man

$$\rho_C(x) = \frac{1}{V} \sum_j \left(\sum_j f_j \exp(-B_j \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \exp(2\pi i f_j x_j) \right) e^{-2\pi i f x} \quad (4.2.5)$$

Die Fehlerrechnung liefert (die Ortskoordinaten der Atome sind in unserem Falle exakt):

$$\Delta \rho_C^2 = \frac{1}{V^2} \sum_j \left(\sum_j \exp(-2B_j \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \exp(4\pi i f_j x_j) \cdot (\Delta f_j^2 + f_j^2 \cdot \Delta B_j^2 \cdot \sin^4 \vartheta / \lambda^4) \cdot \exp(4\pi i f_j x) \right) \quad (4.2.6)$$

Die Temperaturfaktorfehler ΔB_j sind aus den Least-Squares-Ergebnissen leidlich abschätzbar. Ihre Auswirkungen sind i.a. nicht sehr stark, da entweder f_j^2 oder $\sin^4 \vartheta / \lambda^4$ klein ist. Schwerer erfaßbar ist der Atomformfaktorfehler Δf_j . Hier ist der Fehler gemeint, der schon in der Näherungsrechnung für das freie kugelsymmetrische Atom gemacht wird und der in der Größenordnung von bestenfalls 1 - 2 % liegt (WEISS, 1974).

Der dritte Term in Gleichung (4.2.3) berücksichtigt den Fehler des Skalenfaktors. Dieser Term ist nur dort von Bedeutung, wo die Gesamtelektronendichte hoch ist, also im innersten Core-Bereich.

Die Genauigkeit der Fouriersynthese wird bestimmt durch die Größen $\Delta F_o, \Delta \alpha, \Delta f_j, \Delta B_j$ und ΔSK . Dabei ist ΔF_o ein rein experimenteller, Δf_j ein rein theoretischer Fehler. Die übrigen Fehler werden umso kleiner, je besser die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den experimentellen Strukturfaktoren durch Verfeinerung herstellbar ist. Das heißt, die primären Fehler sind ΔF_o und Δf_j .

Die Ungenauigkeit in der Fouriersynthese, die von ΔF_o herrührt, konnte in unserem Falle abgeschätzt werden. Diese Ungenauigkeit ist an speziellen Punktlagen besonders groß. Die Formel (4.2.4) zeigt, daß an der Stelle $\vartheta 1/2$ dieser Fehler maximal wird. Eine Rechnung für das InSb ergab für diese Stelle eine obere Abschätzung zu

$$\frac{1}{SK} \Delta \varrho_o (\vartheta, \vartheta, 1/2) = 0.03 \text{ eÅ}^{-3}$$

Eine sichere Aussage über den Fehler $\Delta \varrho_c$ ist unmöglich. Es ist bezeichnend für die Situation, daß selbst in der neuesten Literatur [6], [20] keine genauen Angaben über die Fehler

gemacht werden, statt dessen wird geglaubt, sorgfältige Arbeit vorausgesetzt, daß der Gesamtfehler in der Größenordnung von 0.05 eÅ^{-3} liegt und daß er natürlich in der unmittelbaren Umgebung des Kerns viel größer sei.

Ein Fehler von 0.05 eÅ^{-3} ist in unserem Falle sicher zu klein. Eine Genauigkeit der kugelsymmetrischen Atomformfaktorkurven von beispielsweise 2 % liefert bei hohen Ordnungszahlen ein entsprechend hohes Δf_j . Dazu kommt, daß bereits die Least-Squares-Rechnung starke Abweichungen vom Modell gerade auch im Core-Bereich festgestellt hat. Diese Unsicherheit in der Deformationsdichte macht die quantitative Interpretation problematisch, man kann allerdings schon noch annehmen, daß der qualitative Verlauf richtig wiedergegeben wird.

V Diskussion der Ergebnisse

Im folgenden soll die Frage diskutiert werden, wie weit die angestrebte Zielsetzung durch die vorgelegten Meßergebnisse erfüllt worden ist.

1. Die in den einzelnen Meßserien erreichte experimentelle Genauigkeit wird durch den inneren Standard der jeweiligen Messung als $\sum \Delta F_o / \sum F_o$ angegeben (s.S. 35). Die Werte liegen zwischen $\emptyset.\emptyset\emptyset2\emptyset$ und $\emptyset.\emptyset\emptyset37$. Diese Werte sind deutlich kleiner als sonst in der Literatur bei ähnlichen Problemen berichtet (etwa $\emptyset.\emptyset1$). Es ist deswegen zu erwarten, daß die erreichte Experimentiergenauigkeit ausreicht, um die Fragestellung hinreichend zu beantworten.
2. Bei allen Verfeinerungsrechnungen sowohl nach dem Least-Squares- als auch nach dem Fourier-Verfahren hat es keine Anhaltspunkte dafür gegeben, daß die Nichtzentrosymmetrie der Strukturen Einfluß auf den Verfeinerungsverlauf oder die, sich anschließenden Aussagen genommen hat. Die hier vorgeschlagene Korrektur bzgl. der anomalen Dispersion, welche die Hauptfehlerquelle in nichtzentrosymmetrischen Strukturen ist, kann daher als voll ausreichend angesehen werden. Dieses Verfahren ist sicherlich auch auf andere nichtzentrosymmetrische Probleme anwendbar.
3. Das angestrebte Ziel, direkt in dieser Arbeit Aussagen über die Bindungselektronen oder die Dichteverteilung in der Elementarzelle so präzise zu machen, daß Korrelationen zu physikalischen Eigenschaften - etwa der Halbleiterphänomene - möglich wären, ist nicht erreicht worden. Als Ursache dafür sind im wesentlichen zu große Fehler im kugelsymmetrischen Modell anzusehen. Die Abweichungen von der Kugelsymmetrie erstrecken sich offensichtlich nicht nur auf die Bindungs- und Leitungselektronen,

sondern deutlich merkbar auch auf die Atomrümpfe. Diese Aussage wird durch zwei Beobachtungen belegt. Einmal zeigt das high order refinement mit Reflexen $\psi \geq 27.5^\circ$ eindeutig Modellfehler, denn der Unterschied zwischen dem experimentellen Standard und dem erreichten R-Wert beträgt einen Faktor 5 und mehr. Er ist deswegen signifikant. Zum anderen zeigen alle Differenzen-Fouriersynthesen (Abb. 13 - 18) eine deutliche Deformation des Atomrumpfes bei kugelsymmetrisch eingegebenen Ladungsverteilungen. Die Fehlerdiskussion für die Differenzen-Fouriersynthese (s.S. 50 ff.) zeigt nun, daß der Modellfehler etwa eine Größenordnung höher ist als der Einfluß der experimentellen Fehler. Dieser Sachverhalt wird bestätigt durch das Auftreten von relativ großen Elektronendichteeinbrüchen an solchen Stellen, an denen auch im kugelsymmetrischen Modell die Elektronendichte nahezu null ist. Berücksichtigt man die Modulation der Fehlerortsfunktion durch die trigonometrischen Funktionen, so findet man, daß diese nicht wirklichen Minima von der Größenordnung sind, wie sie der Modellfehler erwarten läßt. Diese Fehler sind so groß, daß sie eine quantitative Aussage nicht mehr gestatten. Deshalb wird von einer eingehenden Diskussion der vorgelegten Bilder Abstand genommen.

Trotzdem kann man davon ausgehen, daß in den Bildern qualitative Hinweise enthalten sind, die Ansatzpunkte für weitere Überlegungen liefern können. Diese Bemerkung soll belegt werden durch einen Vergleich der theoretisch berechneten Elektronendichteverteilung nach COLELLA und COHEN (vgl. Abb. 12) längs der Verbindungslinie In-Sb mit dem hier gefundenen Ergebnis, Abb. 12 zeigt im Bindungsbereich einen Verlauf, der bei Differentiation auf zwei Maxima etwa an den Rändern des Bindungsbereichs führt.

Abb. 13 zeigt auf der strichpunktierten Linie deutlich zwei Korrekturen gegenüber der eingegebenen kugelsymmetrischen Verteilung, die den Rechnungen von COLELLA und COHEN entsprechen. Deswegen wird die bei allen Atomrümpfen angezeigte Abweichung von der Kugelsymmetrie als ein richtiger Hinweis angesehen.

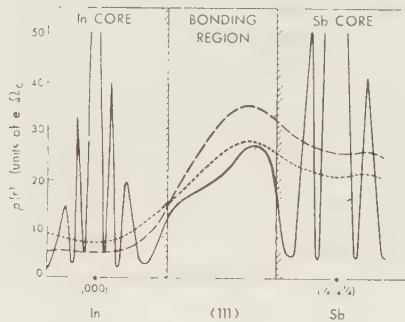


Abb. 12: Verlauf der Elektronendichte beim InSb in Richtung $[111]$. Elektronendichte aus einem tetraedrisch gestörten sphärischen Atommodell (ausgezogene Linie), aus einer älteren Pseudopotentialrechnung (lang gestrichelt) und nach einer neuen Pseudopotentialtheorie (kurz gestrichelt), (aus [3]).

Diese Modellfehler lassen sich nur beheben, indem man auch schon für die Rümpfe nichtkugelsymmetrische Atomformfaktorkurven einführt oder die verwendeten kugelsymmetrischen Rümpfe mit Multipolen moduliert. Beide Verfahren sind in der Literatur bei der Behandlung von Bindungsproblemen in Leichtatomstrukturen in der Diskussion. Der Versuch einer Anwendung dieser Überlegungen würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

4. Bei aller Beschränkung auf eine qualitative Interpretation der berechneten Deformationsdichten fällt deutlich der Unterschied zwischen den beiden Verbindungen GaP und InAs einerseits und GaAs und InSb andererseits auf. GaP und InAs zeigen eine Korrektur der Elektronendichte entsprechend dem erwarteten ionogenen Anteil der Bindung. Die Abbildungen 14 und 18 verlangen an der Stelle des P- bzw. As-Atoms eine Elektronendichteabnahme, beim Ga bzw. In eine Elektronendichtezunahme. Dagegen zeigen die Deformationsdichten von GaAs und InSb eine entgegengesetzte Korrektur der Ladungsverteilung an. Es erscheint denkbar, daß dies die Ursache dafür ist, daß alle theoretischen Modelle ausgehend von anderen Voraussetzungen bei diesen Verbindungen bislang so ungenügende Übereinstimmungen zwischen Experiment und Rechnung liefern.
-

Erläuterung zu den Fourierbildern Abb.13 - 18

Alle Schnitte zeigen die Ebene $(11\bar{0})$. Das erste Atom im chemischen Symbol sitzt in $\bar{0}\bar{0}\bar{0}$, das zweite Atom in $1/4 \ 1/4 \ 1/4$.

Die stark ausgezogene Linie zeigt das Null-Niveau, die schwach ausgezogenen Linien entsprechen positiven, die gestrichelten Linien negativen Deformations- bzw. Valenzdichten.

Eine Einheit in den angegebenen Zahlen entspricht 0.01 eÅ^{-3}



Abb. 13: Deformationsdichte von InSb (95 K) (s.S.58)

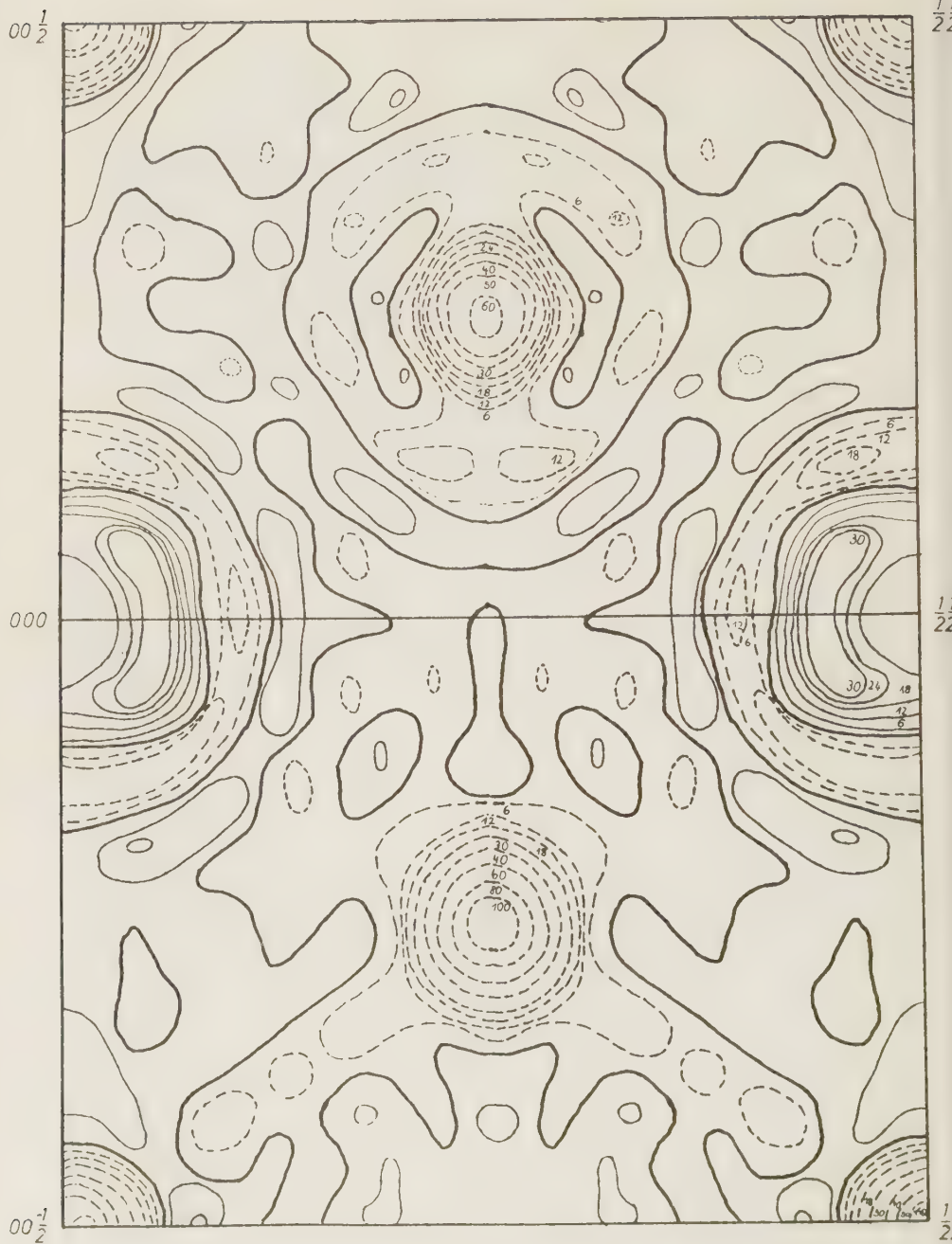


Abb. 14: Deformationsdichte von InAs (95 K) (s.S.58)



Abb. 15: Deformationsdichte von GaAs (95 K) (s.S.58)

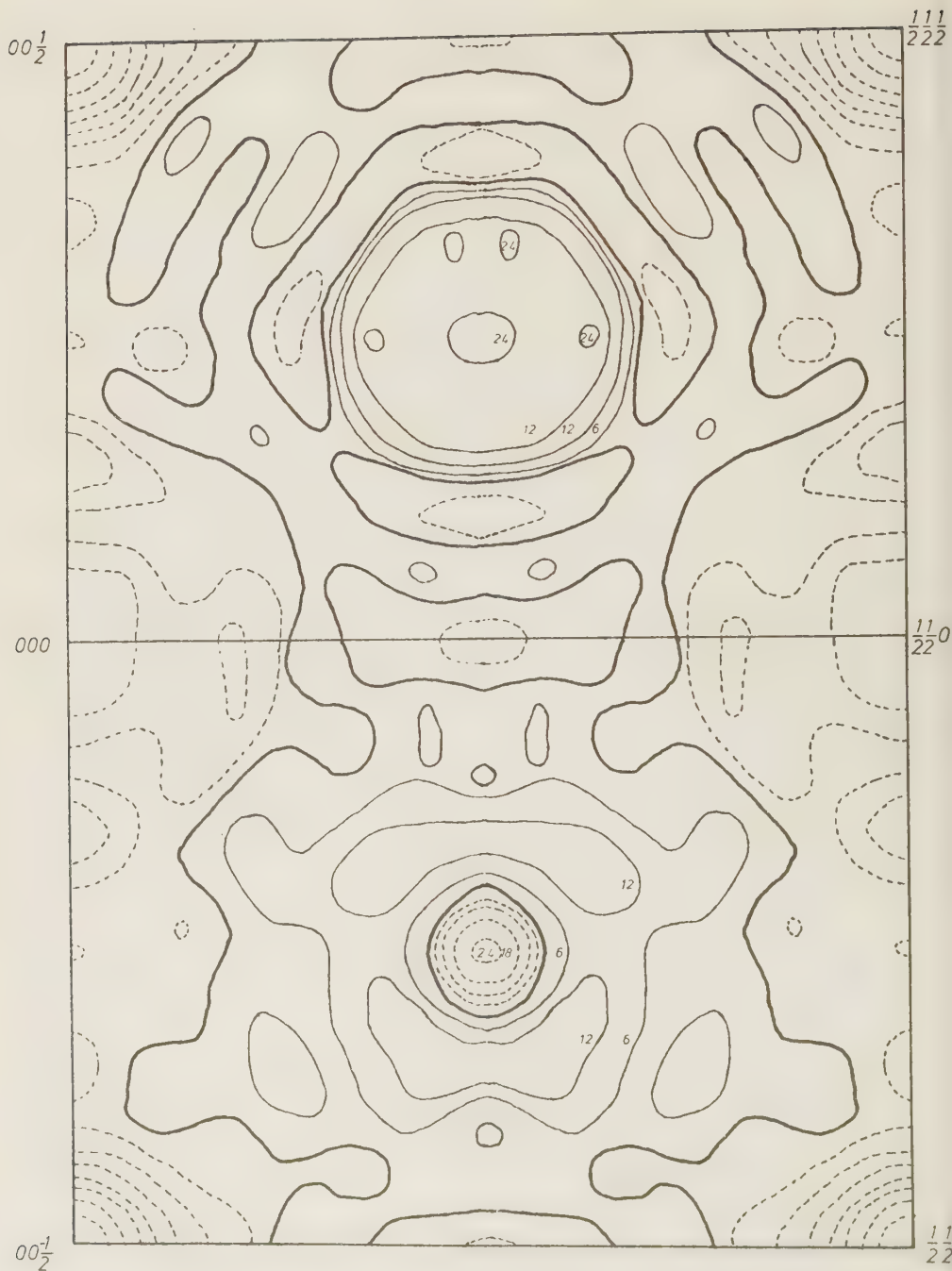


Abb. 16: Deformationsdichte von GaAs (291 K) (s.S. 58)



Abb. 17: Valenzdichte von GaAs (95 K) (s.S. 58)



Abb. 18: Deformationsdichte von GaP (95 K) (s.S. 58)

VI Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die Elektronendichteverteilungen der III-V-Verbindungen GaP, GaAs, InAs und InSb zu bestimmen.

Die Meßdaten der Tieftemperaturmessungen (ca. 95 K) von $\psi = 0^\circ - 45^\circ$ wurden mit einer Step-Scan-Analyse ausgewertet und auf Mehrfachstreuung kontrolliert. Extinktion und anomale Dispersion wurden korrigiert.

Mit den im Least-Squares-Verfahren verfeinerten Strukturparametern wurden Differenzen-Fourier-Synthesen gerechnet.

Es konnte gezeigt werden, daß der Modellfehler des sphärischen Atommodells für Strukturen mit so hoher Ordnungszahl die Meßfehler überwiegt. Eine Präzisionsbestimmung der Strukturen erfordert daher Korrekturen des Modells.

Aus den Experimenten ergaben sich Hinweise, daß die Vorstellungen über den Bindungsmechanismus beim GaAs und InSb zu korrigieren sein könnten.

Anhang

1. Strukturparameter

2. Strukturfaktoren

- a) Strukturfaktoren von InSb (95 K)
- b) Strukturfaktoren von InAs (95 K)
- c) Strukturfaktoren von GaAs (95 K)
- d) Strukturfaktoren von GaAs (291 K)
- e) Strukturfaktoren von GaP (95 K)
- f) Strukturfaktoren von GaP (291 K)

3. Literaturverzeichnis

Tabelle 1

Strukturparameter nach verschiedenen Verfeinerungen

Abkürzungen:

WB	= Winkelbereich der zur Verfeinerung verwendeten Daten
O2,6	= Verfeinerung ohne Reflexe mit $h+k+l=4n+2, n=\emptyset, 1$
V	= Verfeinerungsart
TO	= Verfeinerung des Overall-Temperaturfaktors
IS	= Verfeinerung der isotropen Temperaturfaktoren
EX	= Korrektur bzw. Verfeinerung der Extinktion
AN	= Berücksichtigung der anomalen Dispersion
SK	= Skalenfaktor
B1	= Temperaturfaktor des 1. Atoms im chem. Symbol
B2	= Temperaturfaktor des 2. Atoms im chem. Symbol (B2 = B1 bei Overall-Verfeinerung)
R_U	= R-Wert ungewichtet
R_W	= R-Wert gewichtet

Struktur	WB	V	Korr.	SK	B ₁	B ₂	R _U	R _W
InSb (95k)	Ø-45	IS	AN, EX	333.2±2.7	Ø.497±Ø.Ø15	Ø.37Ø±Ø.Ø14	2.34	3.79
	27.5-45	IS	AN, EX	3Ø8.5±3.3	Ø.385±Ø.Ø15	Ø.272±Ø.Ø15	1.76	2.Ø5
	32.5-45	IS	AN, EX	296.9±5.2	Ø.338±Ø.Ø23	Ø.223±Ø.Ø23	1.68	1.99
	Ø-32.5	IS	AN, EX	366.4±4.5	Ø.741±Ø.Ø36	Ø.594±Ø.Ø35	2.36	3.83
	15-45 O2,6	IS	AN, EX	328.7±2.1	Ø.474±Ø.Ø11	Ø.355±Ø.Ø11	2.Ø9	2.51
	Ø-45 O2,6	EX	AN, EX	329.Ø±5.4	Ø.4Ø8±Ø.Ø25	Ø.355±Ø.Ø1Ø	2.95	5.34
InAs (95k)	Ø-45 O2,6	IS	AN, EX	328.7±1.9	Ø.473±Ø.Ø1Ø	Ø.355±Ø.Ø1Ø	2.17	2.61
	Ø-45	TO	AN falsch	364.4±7.2	Ø.324±Ø.Ø32		7.41	8.38
	Ø-45	TO	AN	363.9±4.2	Ø.312±Ø.Ø19		3.61	4.92
	Ø-45	EX	AN, EX	393.5±3.8	Ø.4Ø9±Ø.Ø15		2.17	3.29
	Ø-45	IS	AN, EX	393.2±3.Ø	Ø.4Ø7±Ø.Ø13	Ø.419±Ø.Ø14	2.Ø4	3.24
	27.5-45	IS	AN, EX	355.3±3.Ø	Ø.273±Ø.Ø11	Ø.273±Ø.Ø12	1.1Ø	1.44
GaAs (95k)	Ø-45 O2,6	EX	AN, EX	379.3±2.9	Ø.359±Ø.Ø11		1.67	2.3Ø
	Ø-45 O2,6	IS	AN, EX	379.2±2.2	Ø.358±Ø.ØØ9	Ø.366±Ø.Ø11	1.59	2.27
	Ø-45	IS	AN, EX	468.2±7.3	Ø.364±Ø.Ø33		2.17	6.19
	27.5-45	IS	AN, EX	432.Ø±6.5	Ø.2Ø1±Ø.Ø23	Ø.157±Ø.Ø23	1.29	1.38
	Ø-45 O2,6	EX	AN, EX	462.1±4.5	Ø.27Ø±Ø.Ø16		2.Ø3	2.75
	Ø-45 O2,6	IS	AN, EX	461.9±2.3	Ø.324±Ø.Ø11	Ø.227±Ø.Ø1Ø	1.55	1.94
GaAs (291k)	Ø-45	IS	AN, EX	497.Ø±5.2	Ø.762±Ø.Ø33	Ø.544±Ø.Ø26	1.94	4.79
	27.5-45	IS	AN, EX	46Ø.8±3.9	Ø.624±Ø.Ø15	Ø.455±Ø.Ø14	1.28	1.34
	Ø-45 O2,6	IS	AN, EX	493.1±1.9	Ø.722±Ø.Ø13	Ø.55Ø±Ø.Ø1Ø	1.36	1.74
	Ø-45	IS	AN, EX	687.1±9.9	Ø.138±Ø.Ø27	Ø.292±Ø.Ø47	4.27	5.45
	Ø-45	IS	AN, EX	744.3±3.7	Ø.288±Ø.ØØ9	Ø.383±Ø.Ø17	1.63	2.18
	27.5-45	IS	AN, EX	693.4±5.6	Ø.189±Ø.Ø12	Ø.259±Ø.Ø15	1.13	1.34
GaP (95k)	Ø-45	IS	EX	737.7±7.4	Ø.237±Ø.Ø18	Ø.368±Ø.Ø31	2.67	3.36
	Ø-45	IS	AN	669.4±6.Ø	Ø.138±Ø.Ø16	Ø.226±Ø.Ø29	2.91	3.75
	Ø-45 O2,6	EX	AN, EX	726.3±6.3	Ø.254±Ø.Ø14		1.77	2.42
	Ø-45 O2,6	IS	AN, EX	728.4±3.Ø	Ø.257±Ø.ØØ8	Ø.343±Ø.Ø14	1.37	1.72
	Ø-45	IS	AN, EX	761.Ø±4.Ø	Ø.561±Ø.ØØ9	Ø.561±Ø.Ø14	1.52	1.98
	27.5-45	IS	AN, EX	724.9±5.9	Ø.497±Ø.Ø11	Ø.482±Ø.Ø14	1.Ø1	1.31
GaP (291k)	Ø-45 O2,6, 1Ø	IS	AN, EX	747.5±3.1	Ø.513±Ø.Ø1Ø	Ø.62Ø±Ø.Ø31	1.16	1.34

Erläuterungen zu den Strukturfaktortabellen

Aufgeführt sind zu jedem hkl die Strukturfaktoren F_o mit den Standardabweichungen ΔF_o , wie sie nach der Mittelwertbildung der gemessenen Intensitäten, nach der Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur erhalten werden.

Ab der 6. Spalte findet man wieder die hkl, dann die experimentellen Strukturfaktoren F_{okor} nach Berücksichtigung der anomalen Dispersion und Extinktion. Dabei wurden die Strukturparameter aus der "besten" Verfeinerung zugrunde gelegt, bei der alle Daten von $0 - 45^\circ 2\theta$ verwendet wurden, mit Ausnahme der Reflexe mit $h+k+l=2$ oder 6.

In der letzten Spalte schließlich sind die theoretischen Strukturfaktoren aufgeführt, wie sie sich nach der oben beschriebenen Verfeinerung errechnen.

Tabelle 2:

Strukturfaktoren von InSb(95K) (Erläuterungen s.S.69)

H	K	L	F ₀	ΔF_0	H	K	L	F _{okor}	F _c
2	0	0	980	5	2	0	0	933	506
4	0	0	17398	33	4	0	0	20396	21673
6	0	0	871	8	6	0	0	835	640
8	0	0	11589	31	8	0	0	12310	12714
10	0	0	519	8	10	0	0	497	539
12	0	0	7415	17	12	0	0	7836	7977
2	2	0	19330	51	2	2	0	25381	25273
4	2	0	841	10	4	2	0	801	604
6	2	0	14290	33	6	2	0	15460	15786
8	2	0	616	8	8	2	0	588	572
10	2	0	8847	20	10	2	0	9354	9809
12	2	0	488	15	12	2	0	475	552
4	4	0	15703	35	4	4	0	17278	17282
6	4	0	650	9	6	4	0	619	608
8	4	0	10326	23	8	4	0	10931	11343
10	4	0	556	11	10	4	0	537	539
12	4	0	7099	18	12	4	0	7498	7390
6	6	0	11095	32	6	6	0	11759	11982
8	6	0	514	9	8	6	0	492	539
10	6	0	7683	17	10	6	0	8121	8297
8	8	0	8092	21	8	8	0	8548	8635
10	8	0	680	10	10	8	0	667	559
1	1	1	15592	58	1	1	1	21026	20456
-1	-1	-1	15640	56	3	1	1	17017	16783
3	1	1	14557	41	5	1	1	13323	13025
-1	-1	-1	14679	40	7	1	1	10146	10031
5	1	1	12428	34	9	1	1	7770	7875
-5	-1	-1	12316	35	11	1	1	6189	6276
7	1	1	9693	20	3	3	1	14905	14605
-7	-1	-1	9683	21	5	3	1	12287	11805
9	1	1	7405	16	7	3	1	9447	9364
-9	-1	-1	7399	17	9	3	1	7408	7491
11	1	1	5849	12	11	3	1	5991	6027
-11	-1	-1	5924	13	5	5	1	10242	10031
3	3	1	13590	32	7	5	1	8324	8306
-7	-3	-1	13898	31	9	5	1	6783	6832
5	3	1	11442	29	11	5	1	5651	5573
-5	-3	-1	11660	31	7	7	1	7141	7146
7	3	1	8996	19	9	7	1	6044	6027
-7	-3	-1	8983	18	9	9	1	5499	5166
9	3	1	6986	14	2	2	2	837	529
-9	-3	-1	7156	18	4	2	2	19045	19176
11	3	1	5643	16	6	2	2	712	627
-11	-3	-1	5741	15	8	2	2	11711	11982

H	K	L	F _O	ΔF _O	H	K	L	F _{okor}	F _c
5	5	1	9721	21	10	2	2	479	528
-5	-5	-1	9733	20	12	2	1	7626	7676
7	5	1	7822	18	4	4	2	732	640
-7	-5	-1	8094	23	6	4	2	13373	13565
9	5	1	6416	15	8	4	2	492	549
-9	-5	-1	6385	16	10	4	2	8728	8997
11	5	1	5753	10	12	4	2	520	559
-11	-5	-1	5393	14	6	6	2	552	559
7	7	1	6839	15	8	6	1	9494	9809
-7	-7	-1	6768	14	10	6	1	675	548
9	7	1	5684	15	8	8	1	597	544
-9	-7	-1	5820	16	2	2	2	1552	12025
9	9	1	8248	12	5	2	2	11102	11830
-9	-9	-1	5242	19	7	2	2	891	8797
2	2	2	881	4	9	2	2	7062	7146
4	2	2	16868	10	11	2	2	5880	5792
6	2	2	746	8	13	2	2	9579	9264
8	2	2	11050	16	7	5	2	7865	7875
10	2	2	459	7	9	5	2	6497	6543
12	2	2	7275	12	11	5	2	5483	5365
4	4	2	767	6	7	7	2	6821	6832
6	4	2	12843	20	9	7	2	5861	5793
8	4	2	523	5	4	4	4	14678	14572
10	4	2	8258	14	6	4	4	581	572
12	4	2	531	8	8	4	4	9903	10268
6	6	2	579	7	10	4	4	543	544
8	6	2	8983	15	6	6	4	10355	10777
10	6	2	691	9	8	6	4	909	539
8	8	2	543	8	10	6	4	7825	7676
3	3	3	12421	37	8	8	4	7966	7977
-3	-3	-3	12666	27	5	5	5	8340	8306
5	3	3	10472	24	7	5	5	7097	7146
-5	-3	-3	10539	24	9	5	5	6102	6027
7	3	3	8418	20	7	7	5	6224	6276
-7	-3	-3	8577	22	9	7	5	5575	5365
9	3	3	6733	16	6	6	6	558	538
-9	-3	-3	6725	18	8	6	6	5145	8297
11	3	3	5527	14	8	8	6	882	559
-11	-3	-3	5665	15	7	7	7	5796	5573
5	5	3	9082	22					
-5	-5	-3	9242	23					
7	5	3	7470	16					
-7	-5	-3	7563	21					
9	5	3	6101	13					
-9	-5	-3	6294	16					
11	5	3	5243	12					
-11	-5	-3	5179	15					
7	7	3	6352	15					
-7	-7	-3	6673	17					
9	7	3	5587	13					
-9	-7	-3	5569	16					
4	4	4	13676	25					
6	4	4	579	7					

H	K	L	F _o	Δ F _o
8	4	4	9367	16
10	4	4	559	6
6	6	4	9790	18
8	6	4	528	7
10	6	4	7412	14
8	8	4	7541	12
5	5	5	7954	18
-5	-5	-5	7971	25
7	5	5	6674	16
-7	-5	-5	6906	23
9	5	5	5756	14
-9	-5	-5	5974	21
7	7	5	5897	14
-7	-7	-5	6010	20
9	7	5	5226	12
-9	-7	-5	5423	16
6	6	6	579	10
8	6	6	7903	16
8	8	6	513	7
7	7	7	5428	14
-7	-7	-7	5615	15

Tabelle 3

Strukturfaktoren von InAs(95K) (Erläuterungen s.S.69)

H	K	L	F _O	ΔF_O	H	K	L	F _{okor}	F _c
2	0	0	5583	24	2	0	0	6071	5274
4	0	0	17196	71	4	0	0	19524	19780
6	0	0	2866	10	6	0	0	3172	2951
8	0	0	10455	16	8	0	0	10882	11132
10	0	0	2054	9	10	0	0	2314	2382
12	0	0	6575	22	12	0	0	6799	6547
2	2	0	16476	84	2	2	0	22824	23295
4	2	0	3744	13	4	2	0	4076	3621
6	2	0	12241	51	6	2	0	13986	14120
8	2	0	2112	11	8	2	0	2593	2572
10	2	0	7788	27	10	2	0	8071	8285
4	4	0	14445	61	4	4	0	15444	15560
6	4	0	2497	10	6	4	0	2790	2690
8	4	0	9116	32	8	4	0	9482	9786
10	4	0	1700	9	10	4	0	2719	2282
6	6	0	9765	36	6	6	0	10145	10414
8	6	0	2104	12	8	6	0	2364	2388
10	6	0	6769	27	10	6	0	7004	6843
8	8	0	6915	24	8	8	0	7189	7161
1	1	1	15419	68	1	1	1	19588	19445
-1	-1	-1	15120	68	1	1	1	15866	15709
3	1	1	13748	71	3	1	1	13215	11990
-3	-1	-1	14515	59	3	1	1	9109	9083
1	1	1	11829	45	1	1	1	6824	6992
-1	-1	-1	11286	46	1	1	1	5429	5447
7	1	1	6463	30	7	1	1	13745	13540
-7	-1	-1	9061	31	7	1	1	11078	10801
9	1	1	6077	20	9	1	1	6290	6436
-9	-1	-1	6260	22	9	1	1	6480	6620
11	1	1	4920	16	11	1	1	5274	5208
-11	-1	-1	5500	18	11	1	1	9254	9083
3	3	1	12985	55	3	3	1	7390	7410
-3	-3	-1	12552	52	3	3	1	5922	5981
5	3	1	10272	44	5	3	1	6202	6295
-5	-3	-1	10877	41	5	3	1	5309	5208
7	3	1	8375	29	7	3	1	4991	4285
-7	-3	-1	7783	28	7	3	1	17311	17377
9	3	1	5945	22	9	3	1	2923	2794
-9	-3	-1	6535	26	9	3	1	10187	10414
11	3	1	5366	20	11	3	1	2258	2337
-11	-3	-1	4763	18	11	3	1	1156	2951
5	5	1	9153	39	5	5	1	11882	11965
-5	-5	-1	8635	30	5	5	1	2422	2482
7	5	1	6787	27	7	5	1	7481	7505
-7	-5	-1	7441	24	7	5	1	2503	2506
9	5	1	5967	26	9	5	1	6107	6285
-9	-5	-1	5408	20	9	5	1	2132	2099
7	7	1	6274	24	7	7	1	2168	2162

H	K	L	F _O	ΔF _O	H	K	L	F _{okor}	F _C
-7	-7	-1	5654	20	3	3	3	12212	11990
9	7	1	4775	18	5	3	3	10105	9855
-9	-7	-1	5421	19	7	3	3	7870	7886
2	2	2	4525	11	9	3	3	6196	6285
4	2	2	15845	50	11	3	3	5169	4986
6	2	2	2624	8	5	5	3	8537	8436
8	2	2	9747	23	7	5	3	6927	6992
10	2	2	2004	7	9	5	3	5686	5703
4	4	2	2650	8	7	7	3	5926	5961
6	4	2	11382	31	9	7	3	5157	4986
8	4	2	2152	7	4	4	4	12808	12945
10	4	2	7224	18	6	4	4	3591	2872
6	6	2	2228	7	8	4	4	8512	8733
8	6	2	7823	19	10	4	4	2198	2162
10	6	2	1898	8	6	6	4	9603	9230
8	8	2	1929	7	8	6	4	2255	2282
3	3	3	11108	40	8	8	4	6805	6547
-3	-3	-3	12041	49	5	5	5	7329	7410
5	3	3	3808	42	7	5	5	6217	6285
-5	-3	-3	9460	34	9	5	5	5270	5208
7	3	3	7278	29	7	7	5	5462	5447
-7	-3	-3	7886	22	6	6	6	2292	2337
9	3	3	6270	21	8	6	6	7015	6843
-9	-3	-3	5646	21					
11	3	3	4648	17					
-11	-3	-3	5280	18					
5	5	3	7822	32					
-5	-5	-3	8591	29					
7	5	3	6939	28					
-7	-5	-3	6383	19					
9	5	3	5178	18					
-9	-5	-3	5747	21					
7	7	3	5369	22					
-7	-7	-3	6012	17					
9	7	3	5230	21					
-9	-7	-3	4673	16					
4	4	4	12215	28					
6	4	4	2310	8					
8	4	4	8211	21					
10	4	4	1959	8					
6	6	4	6681	22					
8	6	4	2006	7					
8	8	4	6581	17					
5	5	5	7297	30					
-5	-5	-5	6795	22					
7	5	5	5658	21					
-7	-5	-5	5398	20					
9	5	5	5367	23					
-9	-5	-5	4755	20					
7	7	5	5523	20					
-7	-7	-5	4959	18					
6	6	6	2037	7					
8	6	6	6720	17					

Tabelle 4

Strukturfaktoren von GaAs (95K) (Erläuterungen s. S. 69)

H	K	L	F_O	ΔF_O	H	K	L	F_{Okor}	F_C
2	0	0	2391	11	2	0	0	2432	673.
4	0	0	17071	69	4	0	0	17924	18193.
6	0	0	848	14	6	0	0	905	857.
8	0	0	9192	27	8	0	0	9088	9351.
10	0	0	544	23	10	0	0	579	606.
2	2	0	18969	56	2	2	0	21113	21576.
4	2	0	1025	16	4	2	0	1086	765.
6	2	0	12341	37	6	2	0	12374	12453.
8	2	0	667	17.	8	2	0	716	751.
10	2	0	6729	20	10	2	0	6568	6604.
4	4	0	13784	36	4	4	0	13940	13949.
6	4	0	791	15	6	4	0	844	825.
8	4	0	7952	21	8	4	0	7816	8007.
10	4	0	564	21	10	4	0	588	550.
6	6	0	8521	22	6	6	0	8398	8627.
8	6	0	492	31	8	6	0	531	606.
1	1	1	15632	43	1	1	1	17806	17795.
-1	-1	-1	15490	44	3	1	1	14420	14237.
3	1	1	13751	43	5	1	1	10925	10665.
-3	-1	-1	13898	40	7	1	1	7664	7675.
5	1	1	10926	34	9	1	1	5454	5535.
-5	-1	-1	10788	33	11	1	1	4326	4132.
7	1	1	7667	20	3	3	1	12547	12187.
-7	-1	-1	7801	21	5	3	1	9656	9461.
9	1	1	5603	17	7	3	1	6958	7001.
-9	-1	-1	5518	16	9	3	1	5119	5176.
11	1	1	4387	14	5	5	1	7667	7675.
-11	-1	-1	4520	14	7	5	1	5877	5949.
3	3	1	12415	29	9	5	1	4631	4590.
-3	-3	-1	12227	32	7	7	1	4861	4864.
5	3	1	9571	27	2	2	2	1384	654.
-5	-3	-1	9755	28	4	2	2	15736	15807.
7	3	1	7113	18	6	2	2	884	850.
-7	-3	-1	6972	18	8	2	2	8394	8627.
9	3	1	5150	17	10	2	2	592	576.
-9	-3	-1	5309	15	4	4	2	961	857.
5	5	1	7789	21	6	4	2	10018	10207.
-5	-5	-1	7688	22	8	4	2	602	674.
7	5	1	5898	18	10	4	2	6099	5930.
-7	-5	-1	6061	18	6	6	2	660	712.
9	5	1	4792	16	8	6	2	6599	6604.
-9	-5	-1	4705	14	3	3	3	10940	10665.
7	7	1	4985	17	5	3	3	8570	8482.
-7	-7	-1	4946	13	7	3	3	6370	6433.
2	2	2	1345	10	9	3	3	4864	4864.
4	2	2	15408	29	5	5	3	6976	7001.

H	K	L	F _o	ΔF_o	H	K	L	F _{okor}	F _c
6	2	2	829	10	7	5	3	5462	5535
8	2	2	8517	17	9	5	3	4498	4348
10	2	2	563	17	7	7	3	4659	4590
4	4	2	906	10	4	4	4	11122	11226
6	4	2	10096	18	6	4	4	715	751
8	4	2	557	14	8	4	4	6905	7010
10	4	2	6272	15	6	6	4	7319	7473
6	6	2	613	10	8	6	4	472	550
8	6	2	6760	14	5	5	5	5863	5949
10	6	2	10752	28	7	5	5	4842	4864
-2	-2	-2	11015	30	7	7	5	4358	4132
5	3	3	8651	24	6	6	6	600	576
-5	-3	-3	8580	23					
7	3	3	6395	17					
-7	-3	-3	6539	20					
9	3	3	5026	14					
-9	-3	-3	4940	15					
5	5	3	6965	21					
-5	-5	-3	7158	21					
7	5	3	5587	17					
-7	-5	-3	5543	15					
9	5	3	4539	18					
-9	-5	-3	4706	17					
7	7	3	4671	16					
-7	-7	-3	4874	13					
4	4	4	11157	22					
6	4	4	666	10					
8	4	4	7058	15					
6	6	4	7464	14					
8	6	4	437	28					
5	5	5	5985	17					
-5	-5	-5	5941	16					
7	5	5	4883	13					
-7	-5	-5	5041	16					
7	7	5	4527	16					
-7	-7	-5	4443	15					
6	6	6	580	19					

Tabelle 5

Strukturfaktoren von GaAs (291K) (Erläuterungen s.S.69)

H	K	L	F _O	ΔF_O	H	K	L	F _{okor}	F _c
2	0	0	2244	8	2	0	0	2291	740.
4	0	0	17236	32	4	0	0	18279	18573.
6	0	0	884	13	6	0	0	940	960.
8	0	0	8275	12	8	0	0	8139	8353.
10	0	0	649	27	10	0	0	672	648.
2	2	0	19755	25	2	2	0	22612	22624.
4	2	0	1073	17	4	2	0	1127	871.
6	2	0	11767	21	6	2	0	11809	11892.
8	2	0	729	14	8	2	0	770	819.
10	2	0	5410	10	10	2	0	5278	5277.
4	4	0	13461	19	4	4	0	13645	13621.
6	4	0	856	14	6	4	0	904	909.
8	4	0	6814	12	8	4	0	6695	6840.
10	4	0	591	20	10	4	0	607	582.
6	6	0	7483	12	6	6	0	7373	7536.
8	6	0	565	23	8	6	0	592	648.
1	1	1	16038	23	1	1	1	18700	18838.
-1	-1	-1	15770	22	1	1	1	14972	14740.
3	1	1	14162	24	3	1	1	10792	10564.
-3	-1	-1	14254	21	7	1	1	7113	7117.
5	1	1	10833	17	9	1	1	4637	4700.
-5	-1	-1	10544	21	11	1	1	3313	3143.
7	1	1	7128	12	3	3	1	12629	12341.
-7	-1	-1	7224	13	5	3	1	9316	9167.
9	1	1	4782	10	7	3	1	6313	6351.
-9	-1	-1	4675	10	9	3	1	4280	4300.
11	1	1	3363	9	5	5	1	7115	7117.
-11	-1	-1	3457	10	7	5	1	5090	5165.
3	3	1	12466	19	9	5	1	3678	3648.
-3	-3	-1	12234	19	7	7	1	3946	3952.
5	3	1	9216	19	2	2	2	1281	746.
-5	-3	-1	9400	15	4	2	2	15733	15782.
7	3	1	6444	12	6	2	2	929	944.
-7	-3	-1	6326	13	8	2	2	7344	7536.
9	3	1	4301	10	10	2	2	637	613.
-9	-3	-1	4451	11	4	4	2	966	960.
5	5	1	7230	13	6	4	2	9212	9323.
-5	-5	-1	7128	13	8	4	2	640	727.
7	5	1	5126	10	10	4	2	4716	4531.
-7	-5	-1	5233	11	6	6	2	769	772.
9	5	1	3636	10	8	6	2	5303	5277.
-9	-5	-1	3710	11	3	3	3	10700	10564.
7	7	1	4085	9	5	3	3	8152	8040.
-7	-7	-1	3996	9	7	3	3	5672	5708.
2	2	2	1235	10	9	3	3	3553	3952.
4	2	2	15276	17	5	5	3	6322	6351.

H	K	L	F _O	ΔF _O
6	2	2	877	8
8	2	2	7454	9
10	2	2	617	19
4	4	2	511	11
6	4	2	9284	11
8	4	2	604	19
10	4	2	4851	8
6	6	2	733	11
8	6	2	5434	8
10	6	2	10535	14
-1	-1	-1	10712	23
5	-1	-1	8184	16
-5	-1	-1	8202	16
-1	-1	-1	5681	12
-1	-1	-1	5831	12
-2	-1	-1	4086	11
-2	-1	-1	4008	11
5	-1	-1	6316	14
-5	-1	-1	6478	13
-1	-1	-1	4771	11
-1	-1	-1	4669	13
2	-1	-1	3536	9
-2	-1	-1	3675	10
7	-1	-1	3723	11
-7	-1	-1	3881	10
4	4	4	10327	13
6	4	4	725	10
8	4	4	5818	8
6	6	4	6231	9
8	8	4	641	17
5	8	4	5169	12
-5	-8	-4	5169	12
7	6	6	5998	10
-7	-6	-6	5165	10
7	-7	6	5425	10
-7	-7	-6	5560	10
6	6	6	516	18

H	K	L	F _{okor}	F _C
7	5	3	4628	4700
9	5	3	3506	3381
7	7	3	3709	3646
4	4	4	10294	10484
6	4	4	767	619
8	4	4	5689	5727
6	6	4	6106	6244
8	6	4	655	582
5	5	5	5081	5165
7	5	5	3964	3952
7	7	5	3305	3145
6	6	6	626	613

Tabelle 6

Strukturfaktoren von GaP (95K) (Erläuterungen s. S.69)

H	K	L	F _O	ΔF _O	H	K	L	F _{okor}	F _c
2	0	0	10598	24	2	0	0	11232	10717
4	0	0	17369	27	4	0	0	18864	19039
6	0	0	5696	13	6	0	0	5574	5414
8	0	0	9440	19	8	0	0	9315	9547
10	0	0	3065	10	10	0	0	2891	2959
2	2	0	19548	33	2	2	0	22555	22888
4	2	0	7549	11	4	2	0	7929	7400
6	2	0	12629	27	6	2	0	12696	12851
8	2	0	3595	9	8	2	0	3534	3654
10	2	0	6946	16	10	2	0	6761	6618
4	4	0	14126	31	4	4	0	14379	14449
6	4	0	4443	10	6	4	0	4293	4309
8	4	0	5118	16	8	4	0	7957	8114
10	4	0	3015	11	10	4	0	2917	2753
2	6	0	8781	20	2	6	0	8555	8775
4	6	0	3068	10	4	6	0	2896	2959
1	1	1	16980	24	1	1	1	20928	20821
-1	-1	-1	17365	41	3	1	1	16366	16324
3	1	1	15636	23	5	1	1	12177	11944
-3	-1	-1	14961	23	7	1	1	8422	8442
5	1	1	11681	18	9	1	1	5960	6038
-5	-1	-1	12381	20	3	3	1	14079	13789
7	1	1	8889	16	5	3	1	10671	10513
-7	-1	-1	8158	15	7	3	1	7619	7675
9	1	1	5801	14	9	3	1	5632	5642
-9	-1	-1	6473	16	5	5	1	8435	8442
3	3	1	13299	20	7	5	1	6386	6497
-3	-3	-1	14021	26	9	5	1	5142	5002
5	3	1	11026	20	7	7	1	6316	6301
-5	-3	-1	10293	21	2	2	2	9618	8925
7	3	1	7386	16	4	4	2	16302	16443
-7	-3	-1	6105	19	6	2	2	4859	4765
9	3	1	6084	14	8	2	2	8571	8775
-9	-3	-1	5497	13	10	2	2	2875	2849
3	6	1	8198	15	4	4	2	5693	5414
-3	-6	-1	8895	20	6	4	2	19268	19458
7	5	1	6864	15	2	4	2	3244	3241
-7	-5	-1	6210	13	6	6	2	3324	3426
9	5	1	4996	13	8	6	2	6727	6618
-9	-5	-1	5624	14	3	3	3	12237	11944
7	7	1	5192	14	5	3	3	9440	9371
-7	-7	-1	5776	17	7	3	3	6948	7036
2	2	2	9470	15	9	3	3	5378	5301
4	2	2	15735	20	5	5	3	7607	7675

H	K	L	F _O	ΔF _O
6	2	2	4999	7
8	3	3	8717	15
10	3	3	3051	7
4	4	2	5724	10
5	4	2	10353	14
5	4	2	3312	7
5	5	4	3489	6
5	5	2	6912	12
3	3	3	12448	21
-1	-3	-3	11693	31
-5	-3	-3	9123	17
-5	-3	-3	9884	21
-7	-3	-3	7421	17
-7	-3	-3	6758	14
-4	-3	-3	5217	13
-3	-3	-3	5867	14
-5	-5	-3	8089	14
-5	-5	-3	7372	17
-7	-5	-3	5778	15
-7	-5	-3	6468	15
-9	-5	-3	5453	16
-9	-5	-3	4887	15
-7	-7	-3	5569	15
-7	-7	-3	4987	15
4	4	4	11473	18
5	4	4	3739	8
8	4	4	7244	12
5	5	4	7642	12
5	5	4	1020	7
5	5	5	6222	16
-5	-5	-5	6962	15
-7	-5	-5	5812	13
-7	-5	-5	5227	15
6	6	6	1085	7

H	K	L	F _{okor}	F _c
7	5	3	5969	6038
9	5	1	5000	4758
7	7	3	5109	5002
4	4	4	11448	11543
6	4	4	3576	3654
8	4	4	7064	7051
6	5	4	7471	7545
8	5	4	2842	2757
5	5	5	6450	6457
7	5	5	5352	5361
6	5	5	2908	2849

Tabelle 7

Strukturfaktoren von GaP (291K) (Erläuterungen s.S. 69)

H	K	L	F _O	ΔF _O	H	K	L	F _{okor}	F _C
0	0	0	10864	19	0	0	0	11477	10908
4	0	0	17433	57	4	0	0	18447	18862
8	0	0	5382	19	8	0	0	5261	5167
0	0	0	8594	23	0	0	0	8455	8507
10	0	0	2496	16	10	0	0	2261	2475
2	0	0	19723	51	2	0	0	22439	23070
4	0	0	7790	13	4	0	0	7751	7292
6	0	0	12056	18	6	0	0	12054	12075
8	0	0	3185	7	8	0	0	3044	3267
10	0	0	5673	10	10	0	0	5510	5399
4	4	0	15654	28	4	4	0	13794	13818
8	4	0	3922	8	8	4	0	3944	3980
0	4	0	7059	11	0	4	0	6961	6980
10	4	0	2700	7	10	4	0	2058	2226
6	6	0	7722	19	6	6	0	7571	7682
0	6	0	2369	7	0	6	0	2275	2475
1	1	1	17307	36	1	1	1	21266	21229
-1	-1	-1	18001	54	2	1	1	16380	16356
2	1	1	15801	29	3	1	1	11801	11557
-2	-1	-1	15674	29	3	1	1	7727	7751
4	1	1	11366	23	4	1	1	5117	5170
-4	-1	-1	12077	27	4	1	1	12877	13578
6	1	1	8245	19	6	1	1	10149	9997
-6	-1	-1	7559	17	6	1	1	6896	6925
8	1	1	4974	14	8	1	1	4706	4749
-8	-1	-1	5545	15	8	1	1	7756	7751
10	1	1	13196	29	10	1	1	5570	5661
-10	-1	-1	13887	28	10	1	1	4102	4065
4	4	1	10557	15	4	4	1	4364	4384
-4	-4	-1	9795	16	4	4	1	9545	8938
6	4	1	6706	11	6	4	1	15912	16005
-6	-4	-1	7346	12	6	4	1	4469	4493
8	4	1	5130	10	8	4	1	7597	7682
-8	-4	-1	4570	9	8	4	1	2142	2342
10	4	1	7537	10	10	4	1	5242	5167
-10	-4	-1	8204	11	10	4	1	9408	9485
4	6	1	6005	10	4	6	1	2531	2802
-4	-6	-1	5417	10	4	6	1	2749	3013
6	6	1	4610	8	6	6	1	5429	5399
-6	-6	-1	4479	8	6	6	1	11701	11597
8	6	1	4254	12	8	6	1	8331	8756
-8	-6	-1	4756	12	8	6	1	6179	6219
0	0	2	9433	31	0	0	2	4361	4304
4	0	2	15490	20	4	0	2	6291	6205
8	0	2	4602	9	8	0	2	5074	5170
0	0	4	7747	12	0	0	4	3916	3785

H	K	L	F _O	ΔF _O
10	0	0	2276	6
4	4	0	5363	9
6	4	0	9523	11
0	4	0	2668	4
0	0	0	2887	7
0	0	0	5652	6
1	1	1	12048	42
1	1	1	11237	31
1	1	1	8580	21
1	1	1	9256	18
1	1	1	5636	12
1	1	1	5982	15
1	1	1	4245	11
1	1	1	4773	13
1	1	1	7356	17
1	1	1	6684	16
1	1	1	4922	9
1	1	1	5501	9
1	1	1	4308	9
1	1	1	3810	8
1	1	1	4490	12
1	1	1	3998	10
4	4	4	10590	30
0	4	4	3156	7
0	4	4	6026	9
0	0	4	6464	9
0	0	4	2221	6
1	1	1	5378	21
1	1	1	5994	17
1	1	1	4763	12
1	1	1	4228	12
0	0	0	2284	9

H	K	L	F _{okor}	F _c
7	0	0	4101	4065
4	4	4	10512	10656
0	4	4	3016	3267
0	4	4	5863	5865
0	0	4	6303	6377
0	0	4	2087	2226
0	0	0	5551	5661
0	0	0	4354	4384
0	0	0	2150	2342

Literaturverzeichnis

- [1] M.L.COHEN: Electronic Charge Densities in Semiconductors. Science, Vol. 179 (1973), 1189 ff.
- [2] J.R.CHELIKOWSKI, M.L.COHEN: Pseudopotential Valence Charge Densities in Homopolar and Heteropolar Semiconductors. Phys.Rev.Letters, Vol.36, (1976), 229 ff.
- [3] D.H.BILDERBACK, R. COLELLA: Valence Charge Density in Indium Antimonide. Phys.Rev.Letters, Vol. 35 (1975), 858 ff.
- [4] D.H.BILDERBACK, R.COLELLA: X-ray determination of valence-electron charge density and its temperature dependence in indium antimonide. Phys.Rev. B, Vol. 13 (1976), 2479 ff.
- [5] P.COPPENS: Experimentelle Elektronendichten und chemische Bindung. Angew. Chem. 89 (1977), 33 ff.
- [6] P.BECKER: Interpretation of Experimental Charge Densities. Physica Scripta, Vol. 15 (1977), 119 ff.
- [7] G. GIESECKE, H.PFISTER: Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten von $A^{III}B^V$ -Verbindungen. Acta Cryst.11 (1958) 369 ff.
- [8] M.S.LEHMANN, F.K.LARSEN: A Method for Location of the Peaks in Step-Scan-Measured Bragg Reflexions. Acta Cryst. A 30 (1974), 588 ff.
- [9] H.BURZLAFF, R.BÖHME, M.GOMM: CRYSTAN- A crystallographic program system for minicomputers. Acta Cryst. A31 S3 (1975), 277 .
- [10] W.H.ZACHARIASEN: Multiple Diffraction in Imperfect Crystals. Acta Cryst. 18 (1965), 705 ff.

- [11] P.COPPENS: The Elimination of Multiple Reflection on the Four-Circle Diffractometer. Acta Cryst. A24 (1968), 253 ff.
- [12] A.SANTORO, M.ZOCCHI: Geometrical Properties of a Four-Circle Neutron Diffractometer for Measuring Intensities at an 'Optimum' Azimuth of the Reflecting Planes. Acta Cryst. 17 (1964), 597 ff.
- [13] M.S.LEHMANN: The Estimated Standard Deviation of a Step-Scan-Measured Bragg Reflexion Intensity. J.Appl. Cryst. 8 (1975), 619 ff.
- [14] W.H.ZACHARIASEN: Experimental Tests of the General Formula for the Integrated Intensity of a Real Crystal. Acta Cryst. A24 (1968), 212 ff.
- [15] W.H.ZACHARIASEN: A General Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. Acta Cryst. 23 (1967), 558 ff.
- [16] P.J.BECKER, P.COPPENS: Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. I. General Formalisms for Primary and Secondary Extinction and Their Application to Spherical Crystal. Acta Cryst. A30 (1974), 129 ff.
- [17] M.J.COOPER, K.D.ROUSE: Extinction in X-ray and Neutron Diffraction. Acta Cryst. A26 (1970), 214 ff.
- [18] M.J.COOPER, K.D.ROUSE: The Wavelength Dependence of Secondary Extinction Effects. Acta Cryst A32 (1976), 806 ff.
- [19] P.J.BECKER, P.COPPENS: Extinction within the Limit of Validity of the Darwin Transfer Equations. II. Refinement of Extinction in Spherical Crystals of SrF_2 and LiF . Acta Cryst. A30 (1974). 148 ff.

- [20] B.REES: Variance and Covariance in Experimental Electron Density Studies, and the Use of Chemical Equivalence. Acta Cryst. A32 (1976), 483 ff.
- [21] R.COLELLA: X-Ray Investigation of Bound-Charge-Density in Gallium Arsenide. Phys.Rev.B, Vol. 3(1971), 4308 ff.
- [22] W.R.BUSING, H.A.LEVY: Angle Calculations for 3- and 4-Circle X-ray and Neutron Diffractometers. Acta Cryst.22 (1967), 457 ff.

Lebenslauf

Am 24. Juni 1943 wurde ich, Martin Gomm, als erstes von acht Kindern des Mesners Franz Xaver Gomm und seiner Ehefrau Veronika, geb. Albinger, in Oberstaufen im Allgäu geboren. Ab September 1949 besuchte ich die Volksschule in Oberstaufen, ab September 1954 das Humanistische Gymnasium in Kempten/Allg. Dort legte ich am 17. Juli 1963 die Reifeprüfung ab. Nach einer zweijährigen Militärzeit begann ich im Wintersemester 1965/66 das Studium der Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg. Hier legte ich am 27.2.1969 die Vordiplom- und am 24.10.1972 die Diplom-Hauptprüfung für Physik ab. Seit dem 1. November 1972 bin ich am Lehrstuhl für Kristallographie als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle tätig. Ich bin seit dem 4. August 1969 mit Gretel Gomm, geb. Kletting verheiratet. Wir haben zwei Töchter im Alter von acht bzw. vier Jahren.

Offset —
Siebdruck
S.Kriegelstein



Bierlachweg 37 8520 Erlangen
Telefon 09131/33907